



N° d'ordre:

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Département de Physique

## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

KOURICHE ATHMANE

## SUJET

**Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdX (X=S, Se et Te) dans la phase Zinc-blende et wurtzite.**

**Soutenu publiquement le 13/04/2009 devant le jury composé de:**

BELGACEM BOUZIDA Aissa	Pr, Université de Batna	Président
LATTALI H'mida	MC, Université de M'sila	Examineur
MAIRECHE Abd el-madjid	MC, Université de M'sila	Examineur
CHARIFI Zoulikha	MC, Université de M'sila	Rapporteur

**Promotion : 2005/2006**

# ***Dédicace***

*Je dédie cette mémoire à :*

*Mes chers parents.*

*Mes frères et à mes soeurs.*

*Tous qui donne une contribution de réalisation de  
cette mémoire.*

*Kouriche Athmane.*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.*

*Je tiens avant tout à remercier du fond du coeur Mme. Charifi Zoulikha, qui m'a proposé cette thèse. Sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience, sa détermination et la liberté de manoeuvre qu'il m'a accordé ont été pour moi un exemple et un soutien particulièrement efficaces dans les moments de doute. En plus de m'avoir fait prendre contact avec le monde de la recherche.*

*Un grand merci à M. Baaziz Hakim, pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je tiens à remercier Monsieur le professeur A. Belgacem Bouzida pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.*

*Je suis très reconnaissant a messieurs le Docteur A. Maireche et le Docteur H. Latelli d'avoir accepter d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Un merci particulier à Berri Saadi, Zerarga Fares et Chami Sabeh.*

*Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.*

## Abstract

The structural, electronic and optical properties of three chalcogenide compounds CdS, CdSe and CdTe in the two phases: zinc-blende and wurtzite have been investigated by using the full-potential (Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (EV-GGA) is also used for the band structure and optical properties. The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental results. Results obtained for band structure using EV-GGA show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.

## Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogènes ; CdS, CdSe et CdTe dans les deux phases zinc-blende et wurtzite ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales, bien que, pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps)) et les propriétés optiques on a utilisé LDA, GGA et GGA-EV. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant EV-GGA montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA, ainsi que d'autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

## ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخواص البنوية و الالكترونية و الضونية للمواد الكالوجينية وقد استعملنا تقريبا كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل- الإرتباط (XC) بغية حساب الخواص البنوية (ثابت الشبكة وثابت الصلابة). لحساب الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة, كثافة الحالات و كثافة الشحنة) استعملنا تقريبا كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب (EV-GGA) قيم ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة وقمنا كذلك بحساب الخصائص الضونية. نتائج عصابات الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريبا (EV-GGA) تبين تحسن معتبر مقارنة بالنتائج المتحصل عليها عند استعمال التقريبن LDA و GGA و ايضا بالنسبة لتقريبات النظرية الأخرى وهي أقرب إلى النتائج العملية .

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
<i>I.1. Introduction</i> .....	4
<i>I-2. Équation de Schrödinger</i> .....	4
<i>I.3. Approximation de Born- Oppenheimer</i> .....	5
<i>I.4. Approximation de Hartree – Fock</i> .....	6
<i>I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	7
<i>I.5.1. L’approche de Thomas-Fermi</i> .....	8
<i>I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> .....	8
<i>I.5.3. Les équations de Kohn- Sham</i> .....	9
<i>I.5.4. L’approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	11
<i>I.5.4.a.La méthode <math>X\alpha</math></i> .....	11
<i>I.5.4.b.l’approximation de Ceperley et Alder</i> .....	12
<i>I.5.4.c.L’approximation de Hedin et Lundqvist</i> .....	12
<i>I.5.5. L’approximation du gradient généralisé ( GGA )</i> .....	13
<i>I.5.6. L’auto-cohérence dans les calculs</i> .....	14
<b>Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)</b>	
<i>II.1. Introduction</i> .....	16
<i>II.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> .....	17
<i>II.3.La méthode de ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW)</i> .....	19
<i>II.3.1.Les bases de la méthode (FP-LAPW)</i> .....	19
<i>II.4.Les rôles des énergies de linéarisation <math>E_l</math></i> .....	20
<i>II.5.Constructions des fonctions radiales</i> .....	20
<i>II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes</i> .....	21
<i>II.5.2.Les foncions radiales relativistes</i> .....	22
<i>II.6.Résolution de l’équation de Poisson</i> .....	24
<i>II.7.Amélioration de la méthode (FP-LAPW)</i> .....	25
<i>II.7.1.Les fenêtres d’énergie multiples</i> .....	26

---

II.7.2. Développement en orbital local .....	27
II.8. Traitement des effets de spin-orbit .....	27
II.9. Wien2k .....	28

### **Chapitre III : résultats et discussions**

III.1. Détails de calculs .....	30
III.2. Propriétés structurales .....	33
III.2.1. Étude de la stabilité de phase des binaires CdX (X = S, Se, Te) .....	33
III.3. Les propriétés électroniques des semiconducteurs CdX (X=S, Se et Te) .....	39
III.3.1. Structure de bandes .....	39
III.3.2. La densité d'états électronique de CdX (X = Cd, Se et Te) .....	46
III.3.3. Densité de charge .....	53
III.3.4. Facteur d'ionicté .....	53
III.4. Propriétés optiques .....	58
Conclusion générale .....	76
<b>Références</b> .....	78

## Listes des tableaux

<b>Tab .1 :</b>	<i>les valeurs de <math>R_{mt} * K_{max}</math>, <math>K</math> points, <math>R_{mt}</math> de Cd et <math>R_{mt}</math> de X (X=S, Se et Te) dans la structure zinc-blende.....</i>	<b>30</b>
<b>Tab .2 :</b>	<i>les valeurs de <math>R_{mt} * K_{max}</math>, <math>K</math> points, <math>R_{mt}</math> de Cd et <math>R_{mt}</math> de X (X = S et Se) dans la structure wurtzite.....</i>	<b>31</b>
<b>Tab .3 :</b>	<i>le paramètre du réseau <math>a</math>, module de rigidité <math>B</math> et sa dérivée <math>B'</math> de CdX (X = S, Se et Te) dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>34</b>
<b>Tab .4 :</b>	<i>les paramètres du réseau <math>a</math> et <math>c</math>, paramètre interne <math>u</math>, module de rigidité <math>B</math> et sa dérivée <math>B'</math> de CdS et CdSe dans la phase wurtzite.....</i>	<b>35</b>
<b>Tab .5 :</b>	<i>le gap énergétique de CdS et CdSe dans la phase wurtzite et CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>39</b>
<b>Tab .6 :</b>	<i>les valeurs de facteur d'ionicté de CdS, CdSe dans la phase wurtzite et de CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>54</b>
<b>Tab .7 :</b>	<i>les positions des structures A, B, C et D et les valeurs de <math>\epsilon_1(0)</math> des composés CdS, CdSe dans la phase wurtzite et de CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>60</b>

## *Liste des figures*

<b>Fig. 1:</b>	<i>Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....</i>	<b>15</b>
<b>Fig. 2:</b>	<i>Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions .....</i>	<b>16</b>
<b>Fig. 3:</b>	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire .....</i>	<b>17</b>
<b>Fig. 4:</b>	<i>les fenêtres d'énergie multiple .....</i>	<b>26</b>
<b>Fig. 5:</b>	<i>la structure du programme Wien2k .....</i>	<b>29</b>
<b>Fig. 6:</b>	<i>illustration schématique de la structure zinc-blende et la structure wurtzite .....</i>	<b>32</b>
<b>Fig. 7:</b>	<i>la variation de l'énergie en fonction du volume du CdS dans les phases zinc-blende et wurtzite calculée par GGA et LDA. ....</i>	<b>36</b>
<b>Fig. 8:</b>	<i>la variation de l'énergie en fonction du volume du CdSe dans les phases zinc-blende et wurtzite calculée par GGA et LDA.....</i>	<b>37</b>
<b>Fig. 9:</b>	<i>la variation de l'énergie en fonction du volume du CdTe dans la phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.....</i>	<b>38</b>
<b>Fig. 10:</b>	<i>La structure de bandes du CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>40</b>
<b>Fig. 11:</b>	<i>La structure de bandes du CdS dans la phase wurtzite.....</i>	<b>41</b>
<b>Fig. 12:</b>	<i>La structure de bandes du CdS dans la phase wurtzite .....</i>	<b>42</b>
<b>Fig. 13:</b>	<i>La structure de bandes du CdTe, obtenue par EV-GGA dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>44</b>
<b>Fig. 14:</b>	<i>La structure de bandes du CdS et CdSe obtenue par EV-GGA dans la phase wurtzite.....</i>	<b>45</b>
<b>Fig. 15:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par GGA. ....</i>	<b>47</b>
<b>Fig.1 6:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.....</i>	<b>48</b>
<b>Fig.1 7:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdS dans la phase wurtzite obtenue par GGA.....</i>	<b>49</b>
<b>Fig.1 8:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdS dans la phase wurtzite obtenue par LDA.....</i>	<b>50</b>
<b>Fig.1 9:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdSe dans la phase wurtzite obtenue par GGA.....</i>	<b>51</b>

<b>Fig. 20:</b>	<i>la densité d'états totale et partielle de CdSe dans la phase wurtzite obtenue par LDA.....</i>	<b>52</b>
<b>Fig. 21:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdTe calculée par LDA dans le plan (110) dans la phase zinc-blende. ....</i>	<b>55</b>
<b>Fig. 22:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdTe calculée par LDA selon la direction [111] dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>55</b>
<b>Fig. 23:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdS calculée par LDA dans le plan (11<math>\bar{2}</math>0) dans la phase wurtzite.....</i>	<b>56</b>
<b>Fig. 24:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdS calculée par LDA selon la direction [<math>\bar{1}</math>101] dans la phase wurtzite.....</i>	<b>56</b>
<b>Fig. 25:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdSe calculée par LDA selon le plan (11<math>\bar{2}</math>0) dans la phase wurtzite.....</i>	<b>57</b>
<b>Fig. 26:</b>	<i>Densité de charge de valence de CdSe calculée par LDA selon la direction [<math>\bar{1}</math>101] dans la phase wurtzite.....</i>	<b>57</b>
<b>Fig. 27:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>61</b>
<b>Fig. 28:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdS dans la phase wurtzite.....</i>	<b>61</b>
<b>Fig. 29:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdSe dans la phase wurtzite.....</i>	<b>62</b>
<b>Fig. 30:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdTe dans la phase zinc-blende</i>	<b>64</b>
<b>Fig. 31:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdS dans la phase wurtzite.....</i>	<b>64</b>
<b>Fig. 32:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdSe dans la phase wurtzite...</i>	<b>65</b>
<b>Fig. 33:</b>	<i>la réflectivité de CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>67</b>
<b>Fig. 34:</b>	<i>la réflectivité de CdS dans la phase wurtzite.....</i>	<b>67</b>
<b>Fig. 35:</b>	<i>la réflectivité de CdSe dans la phase wurtzite.....</i>	<b>68</b>
<b>Fig. 36:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdTe dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>68</b>
<b>Fig. 37:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdS dans la phase wurtzite.....</i>	<b>69</b>
<b>Fig. 38:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdSe dans la phase wurtzite.....</i>	<b>69</b>
<b>Fig. 39:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>70</b>

<b>Fig. 40:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite. ....</i>	<b>70</b>
<b>Fig.41:</b>	<i>la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> du semiconducteur CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.....</i>	<b>71</b>
<b>Fig. 42:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.....</i>	<b>71</b>
<b>Fig. 43:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.....</i>	<b>72</b>
<b>Fig. 44:</b>	<i>la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> du semiconducteur CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.....</i>	<b>72</b>
<b>Fig. 45:</b>	<i>la réflectivité de CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende....</i>	<b>73</b>
<b>Fig. 46:</b>	<i>la réflectivité de CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite. ....</i>	<b>73</b>
<b>Fig. 47:</b>	<i>la réflectivité de CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite. ....</i>	<b>74</b>
<b>Fig. 48:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende. ....</i>	<b>74</b>
<b>Fig. 49:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite. ....</i>	<b>75</b>
<b>Fig. 50:</b>	<i>le coefficient d'absorption de CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite. ....</i>	<b>75</b>

## *Introduction générale*

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalentes, ioniques, métalliques, ...). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation

de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [2], avec ses extensions relativement récentes GGA [3] et EV-GGA [4], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul les propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Les composés de sulfure de cadmium (CdS), sélénure de cadmium (CdSe) et tellure de cadmium (CdTe) appartiennent au groupe (II-VI) dans le tableau périodique. Ils sont des semi-conducteurs et ils sont utilisés dans l'industrie moderne comme le domaine de l'électronique, l'énergie solaire. Dans les conditions normales la phase wurtzite est la plus

stable pour les composés CdS et CdSe [6,7]. Le composé CdTe se cristallise dans la phase zinc-blende [7-11].

Le but de ce travail est étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CdS, CdSe dans la phase wurtzite, et CdTe dans la phase zinc-blende.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). Dans le second chapitre. Nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre. Nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique, densité de charge et le facteur d'ionité) et optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice d'absorption) des composés CdS et CdSe dans la phase wurtzite et CdTe dans la phase zinc-blende.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

# Chapitre I

## Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### I.1.Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent.

Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

### I.2.Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Où  $E$  : est l'énergie totale du système et  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$  est la fonction d'onde, et  $H$  est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (I.2)$$

Où :  $m$  : est La masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$ .

$Z_k, Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ .

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I.3)$$

Où  $T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{eN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{NN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite. Les unités utilisées seront les unités atomiques; l'unité de longueur est le Bohr  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ .  $m_e = 1, e = 1, \hbar = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

L'équation de Schrödinger (I.1) contient  $3(Z+1)N$  variables,  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égale  $2.10^{24} \approx 10^{24}$  [12]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

### I.3. l'approximation de Born- Oppenheimer

L'approche de Born- Oppenheimer [13] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En autre terme, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous

pouvons éliminé le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de met

$$H^e \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.4})$$

Alors

$$H^e \cong -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq \nu}^n \frac{1}{r_{i\nu}} \quad (\text{I.5})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

#### I.4. L'approximation de Hartree – Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champs moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.6})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.7})$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{I.8})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k.

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.9})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

$V_H$  : Le potentiel de Hartree.

$V_N$  : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.11})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I.12})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I.13})$$

L'équation (I-12) est bien une solution de l'équation (I-11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [14,15] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.14})$$

$\psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

## I.5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [16] et de Fermi [17]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [1].

### I.5.1. L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un le champ de coulomb  $V_e(\vec{r})$  créée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.
- 4- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{I.16})$$

### I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [1] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

#### **Théorème 01 :**

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $v_{ext}(\vec{r})$  donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,  $\rho_0$ , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (I.17)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I.18)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

on fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (I.19)$$

$G[\rho]$  Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

#### **Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I.20)$$

*Hohenberg* et *Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle .

#### **I.5.3. Les équations de Kohn- Sham**

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-coherente.

L'équation est donnée par [5] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.21)$$

$\psi_i(\vec{r})$  : la fonction d'onde de l'électron  $i$

$V_{ion}(\vec{r})$  : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$  : représente le terme de *HARTREE* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.22)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.23)$$

Donc les équations de *KOHN-SHAM* peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.24)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) \quad (I.25)$$

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.26)$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, L'équation séculaire est défini comme suit :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.27})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

#### I.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\varepsilon_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.28})$$

Où:  $\varepsilon_{xc}[\rho]$ : est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

##### I.5.4.a. La méthode $X\alpha$

Cette approximation dite la méthode  $X\alpha$  a été formulé par Slater [18] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d\vec{r} \quad (\text{I.29})$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [19] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [20].

Avec la méthode  $X\alpha$ , Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [20]), est donnée par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{2}6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.30})$$

#### I.5.4.b. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie  $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{I.31})$$

Avec :

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.32})$$

Ce qui donne [26] :

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{I.33})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\vec{r})$  est paramétrisée par Perdew et Zunger [21] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{I.34})$$

$r_s$  : est le paramètre de séparation interélectronique.

Pour  $r_s < 1$  :

$$V_c = (0.03)\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s \quad (\text{I.43})$$

Et pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{I.35})$$

#### I.5.4.c. L'approximation de Hedin et Lunqvist

L'approximation de H-L [22] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{I.36})$$

Ou  $r_s$  : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3}(r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.37})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{I.38})$$

L'énergie de corrélation de Hedin- Lunnqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I.39})$$

$$A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (\text{I.40})$$

### I.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.41})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$  : exprimé le gradient de la densité électronique.

Les travaux de Perdew et ses collaborateurs [23] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

### I.5.6. L'auto-coherence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

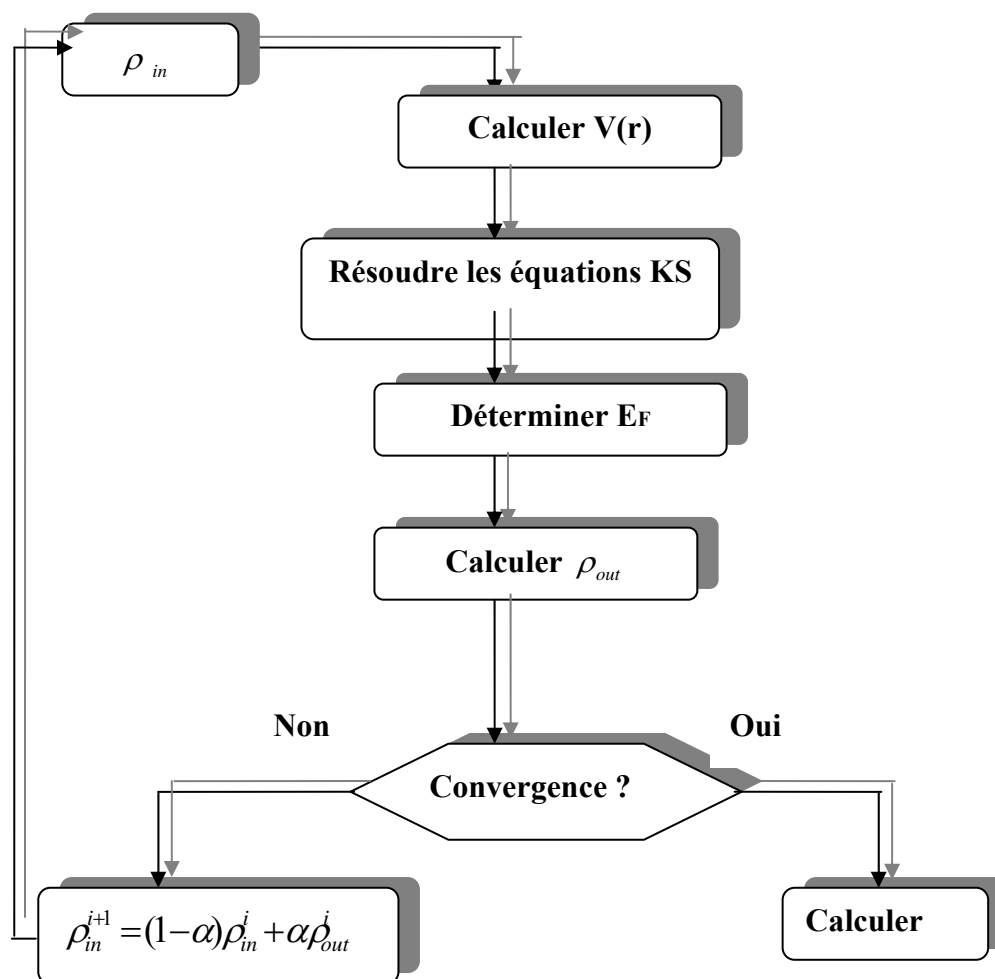
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.42)$$

i : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



*Fig.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).*

## Chapitre II

### La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### II.1.Introduction

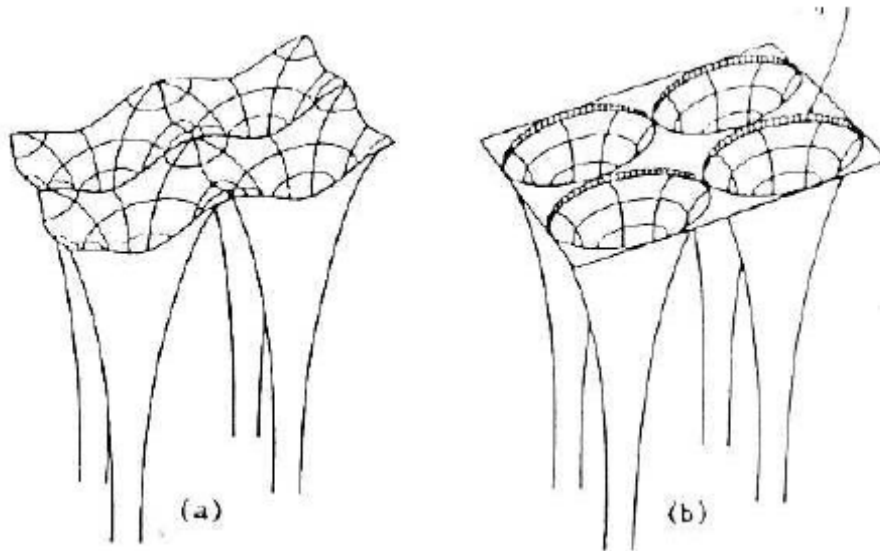
En 1937, Slater [24] a développé la méthode des ondes planes augmentés (APW). Après plusieurs modifications faite par Anderson [25]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Fig.2 et Fig.3. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r}) = U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0 = 0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).



**Fig.2 :** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total , et (b) potentiel muffin-tin.

## II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Fig.3): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

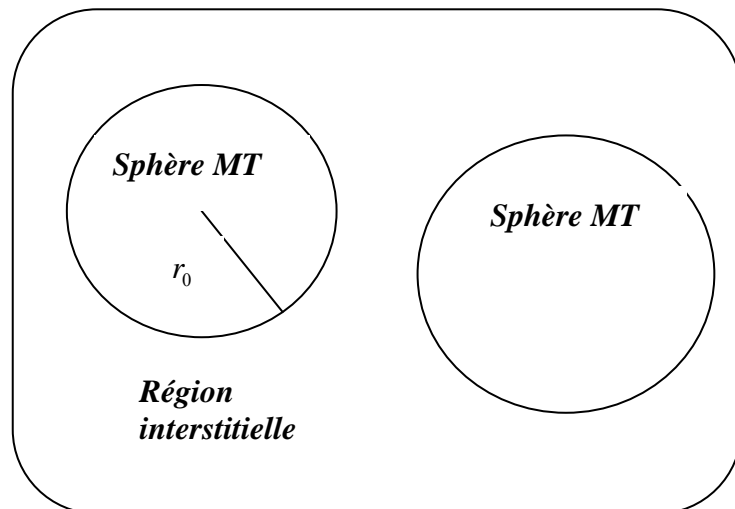
$C_{\vec{G}}$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : Le solution régulière de l'équation suivante[26] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Fig.3** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [24]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [26], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [25], ainsi que celui de Koelling et Abrman[27]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à

l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

### II.3.la méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

#### II.3.1.Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [26] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$ . Nous pouvons obtenir

toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

## II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles au choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de coeur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du coeur.

## II.5. Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1-les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$ .

2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfèrent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{\max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes,  $G_{\max}$ .

Ceci peut être réalisé en notant que  $l_{\max}$  permet une représentation des fonctions avec un noeud maximum de  $2l_{\max}$  le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de  $2\pi R_\alpha$  ou  $l_{\max} / \pi R_\alpha \cdot \text{noeud} / a_0$  en unités atomique. D'un autre coté,  $G_{\max}$  correspond à une onde plane avec  $(G_{\max} / \pi \cdot \text{noeud}) a_0$ . En réalisant ceci, on suggère un critère  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$  qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergente pour  $R_\alpha G_{\max}$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_{\max} \approx 8$ .

### II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l$  d'après [26] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.10})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l$  d'après [26] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.11})$$

Avec le choix de la norme  $\|U_l\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.12})$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [28].

### II.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [29] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [30], Wood et Boring [31] Tekeda [32], Macdonald et Al [33]).

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{k\nu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\nu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\nu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

$k$  ; le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k\nu}$  : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [5] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{II.14})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{II.15})$$

$g'_k$  : Est la dérivée radiale de  $g_k$ .

$m$  : est la masse.

$C$  : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle  $lm$  [26] s'écrit comme suit :

$$\phi_{lms} = \left[ \begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{II.16})$$

Où  $\chi_s$  : est le spinor non relativiste.

Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = r C \phi_l$ , l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{II.17})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.18})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1] \quad (\text{II.19})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $-\left(\frac{V'}{4M^2 C^2}\right)(k+1)P$  (au membre droite de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II.20})$$

et

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.21})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\phi_l$ . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

## II.6. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson, on peut déterminer le potentiel coulombien.

On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [34] et Weinert [35] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.23})$$

Le développement de la fonction de Bessel  $J_l$  permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ .

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II.25})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II.26})$$

En intégrant l'équation (II.26), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II.27})$$

Où :  $V_{PW}$  Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.28})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{II.29})$$

Où,  $\rho_V(r)$  : sont les parties radiales de la densité de charge.

## II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

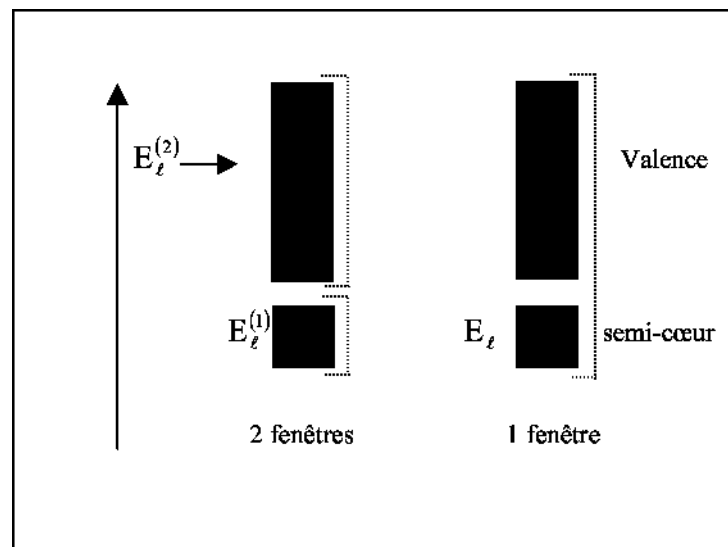
L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

### II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig.3.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(\vec{r})$  et  $\dot{U}_l(\vec{r})$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



*Fig.4 : les fenêtres d'énergie multiple*

### II.7.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[36], Perta [37], smrka [38], Shaughnessy [39] et Singh [40] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.30})$$

Où  $C_{lm}$  : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

### II.8. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\ & B_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

$$\text{Avec} \quad \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'}(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{II.32})$$

Où  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### III.9. Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [45]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Fig.5.

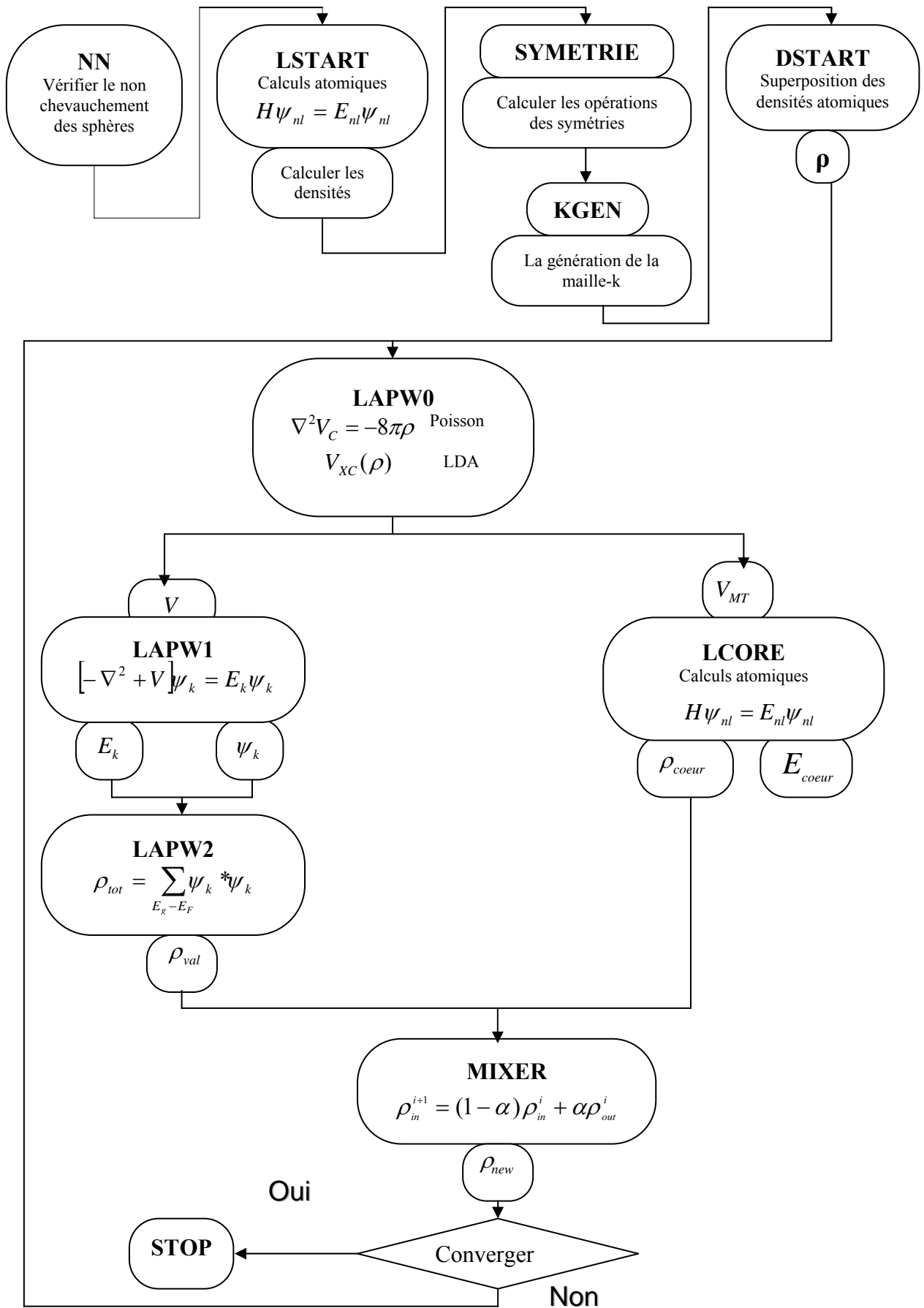


Fig.5: la structure du programme Wien2k

## Chapitre III

### Résultats et discussions

#### III.1. Détails de calculs

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes.

- 1- L'approximation de la densité locale LDA, paramétrisée par Ceperley et Alder [2].
- 2- L'approximation du gradient généralisé GGA, paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [3].
- 3- L'approximation d'Angel-Vosko (EV-GGA) [4] pour améliorer les gaps énergétiques.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent dans les deux phase zinc-blende et wurtzite, en utilisant les deux approximation LDA et GGA pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans Tab.1 et Tab.2.

		$R_{mt} * K_{max}$	$K$ points	$R_{mt}$ de Cd	$R_{mt}$ de X (X = S, Se et Te)
<u>CdS</u>	<u>GGA</u>	9	900	2.3	2.2
	<u>LDA</u>	9.5	1400	2.3	2.2
<u>CdSe</u>	<u>GGA</u>	9.5	1000	2.4	2.2
	<u>LDA</u>	9.5	1400	2.4	2.2
<u>CdTe</u>	<u>GGA</u>	9.5	800	2.4	2.5
	<u>LDA</u>	9.5	1000	2.4	2.5

*Tab.1 : les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ ,  $K$  points,  $R_{mt}$  de Cd et  $R_{mt}$  de X (X=S, Se et Te) dans la structure zinc-blende.*

		$R_{mt} * K_{max}$	$K$ point	$R_{mt}$ de Cd	$R_{mt}$ de X (X = S, Se et Te)
<b>CdS</b>	<b>GGA</b>	<b>8.5</b>	<b>800</b>	<b>2.3</b>	<b>2.2</b>
	<b>LDA</b>	<b>8.5</b>	<b>800</b>	<b>2.3</b>	<b>2.2</b>
<b>CdSe</b>	<b>GGA</b>	<b>8.5</b>	<b>800</b>	<b>2.2</b>	<b>2.1</b>
	<b>LDA</b>	<b>8.5</b>	<b>800</b>	<b>2.2</b>	<b>2.1</b>

**Tab.2** : les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ ,  $K$  points,  $R_{mt}$  de Cd et  $R_{mt}$  de X (X = S et Se) dans la structure wurtzite.

Ou  $K_{max}$  : le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque.

$R_{MT}$  : le rayon du sphère MT le plus petit.

La configuration électronique de chaque élément est :

Cd :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ .

S :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

Se :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4$ .

Te :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$ .

La base de la maille primitive de la structure zinc-blende contient deux atomes; l'un dans la position (0,0,0) et l'autre dans la position  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ . Les vecteurs fondamentales sont données

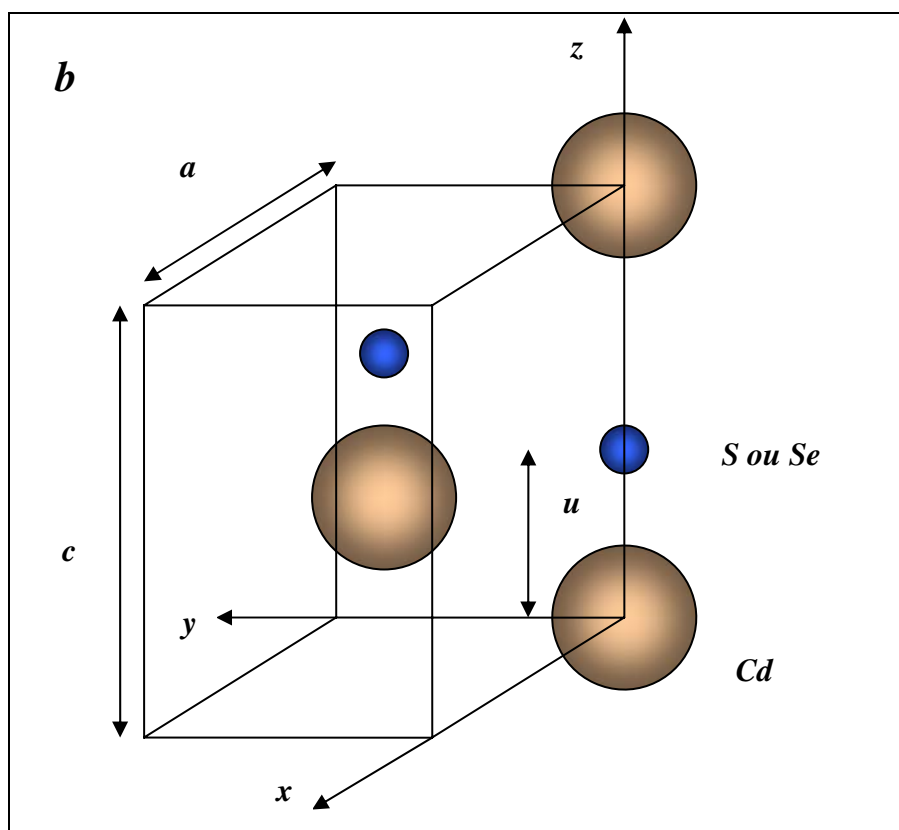
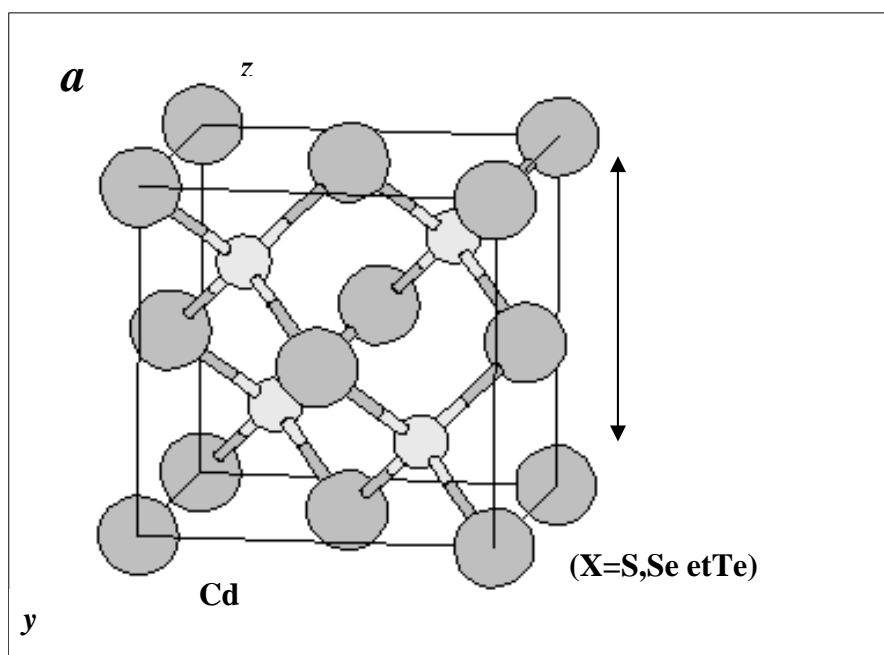
par leur composantes:  $\vec{a} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a$ ,  $\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)a$ ,  $\vec{c} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a$ . Par contre dans la

structure wurzite, il y a 4 atomes dans la maille primitive, les atomes de Cd occupent les positions (0,0,0) et  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$  et les atomes de X (X=S et Xe) se trouvent dans les positions

$(0,0,u)$  et  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}\right)$ . Les vecteurs fondamentales sont :  $\vec{a} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)a$ ,

$\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)a$  et  $\vec{c} = \left(0, 0, \frac{c}{a}\right)a$ .  $u$  est un paramètre interne.

La représentation schématique des ces structures sont illustrés dans la Fig.6.



**Fig.6 :** illustration schématique de la structure a) zinc-blende  
b) structure wurtzite.

## III.2. Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre (tel que le paramètre du réseau  $a_{th}$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental  $a_0$ , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état (EOS) de Murnaghan [46] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (III.1)$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_{th}$  est donné par le minimum de la courbe représentante de l'énergie  $E_{tot}$  (voir fig.7-fig.9)

### III.2.1. Étude de la stabilité de phase des binaires CdX(X=S, Se, Te)

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé des composés CdS, CdSe et CdTe cristallisant dans la structure zinc-blende sont exposés dans Tab.4. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

La variation de l'énergie totale des binaires CdS et CdSe en fonction du volume dans les deux phases zinc-blende et wurtzite est représentée sur Fig.7 et Fig.8. Il a été trouvé que le composé CdTe se cristallise à pression et température ambiante dans la structure zinc-blende [10,45] c'est pourquoi on s'est contenté d'étudier ce dernier seulement dans les phase zinc-blende. La figure 9 montre la variation de l'énergie totale calculée en utilisant les deux approches pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation à savoir la LDA et GGA.

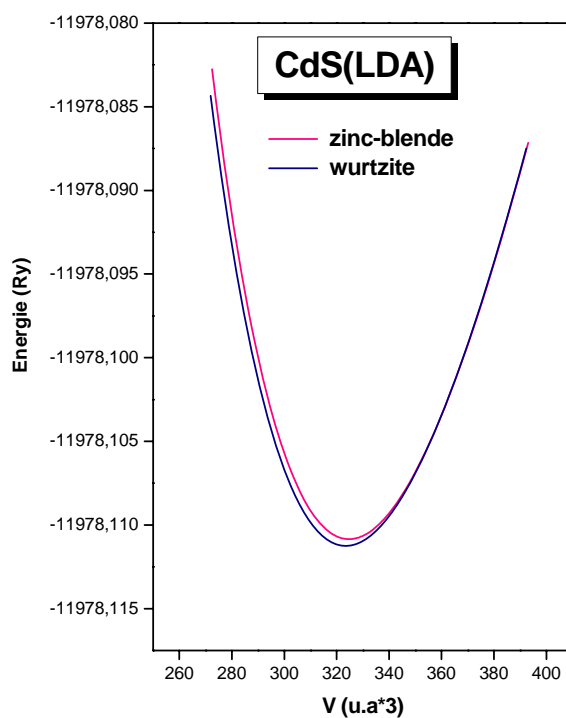
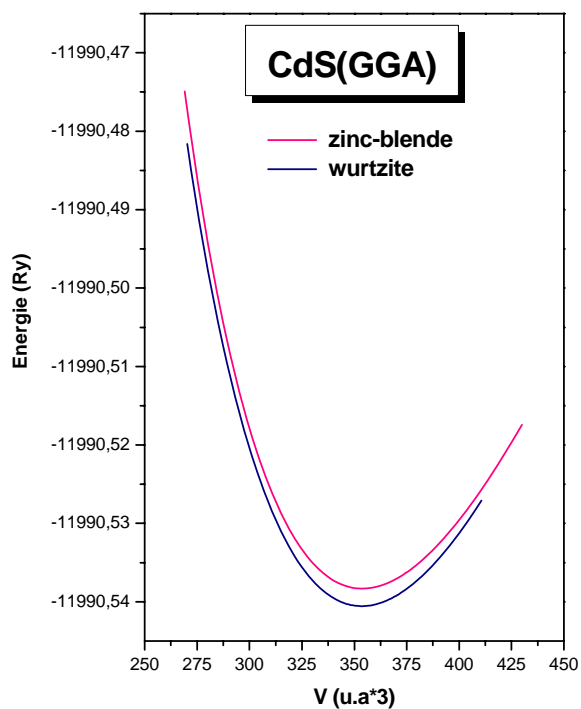
La valeur du paramètre interne  $u$  du CdS est égale à 0.3757 par LDA et elle est inférieure à celui trouvé par GGA. Pour CdSe le  $u$  est égale 0.374 (par les deux approximations). Les paramètres structuraux de CdS et CdSe calculés dans la phase wurtzite sont représentés dans le Tab.4.

	Nos calculs			Calculs théoriques
	LDA	GGA	expérience	
<b><u>CdS</u></b>				
<b><u>a (A°)</u></b>	5.77	5.82	5.83 [10] 5.82 [45]	5.818 [6,43], 5.80 [44]
<b><u>B (GPa)</u></b>	68.95	53.27	60[42] 62[47] 62[50]	69 [8],36.5 [41], 66 [7] 61.6 [9], 61.6 [49] 72.42 [45], 69.44 [43] 70.3 [44], 69 [50]
<b><u>B'</u></b>	4.8	4.63	-	4.31[45,11]
<b><u>CdSe</u></b>				
<b><u>a (A°)</u></b>	6.027	6.212	6.05 [10,45]	6.05 [11,16,13], 6.07 [44], 6.04[45]
<b><u>B (GPa)</u></b>	58.84	45.85	69[42] 53[41]	6.26 [8], 59.2 [43] 59.2 [44], 57.2 [47] 60 [41], 60 [7], 58.9 [9] 65.12 [11], 58.9 [49] 60 [50]
<b><u>B'</u></b>	4.785	4.29	-	4.2[11], 4.67[43]
<b><u>CdTe</u></b>				
<b><u>a (A°)</u></b>	6.42	6.63	6.48[10,45]	6.48[6,11], 6.44[44], 6.43[47], 6.487[51]
<b><u>B (GPa)</u></b>	41.83	30.15	42 [41] 44.5, 42 [50]	35.52 [8], 47 [41], 56 [7], 41.6 [9], 48.94 [11], 47 [50] 41.9 [51], 46.6 [44] 46 [47], 46.7 [48] 41.6 [49]
<b><u>B'</u></b>	5.71	4.52	-	4.47 [11], 3 [48] 4.29 [51], 6.4 [52]

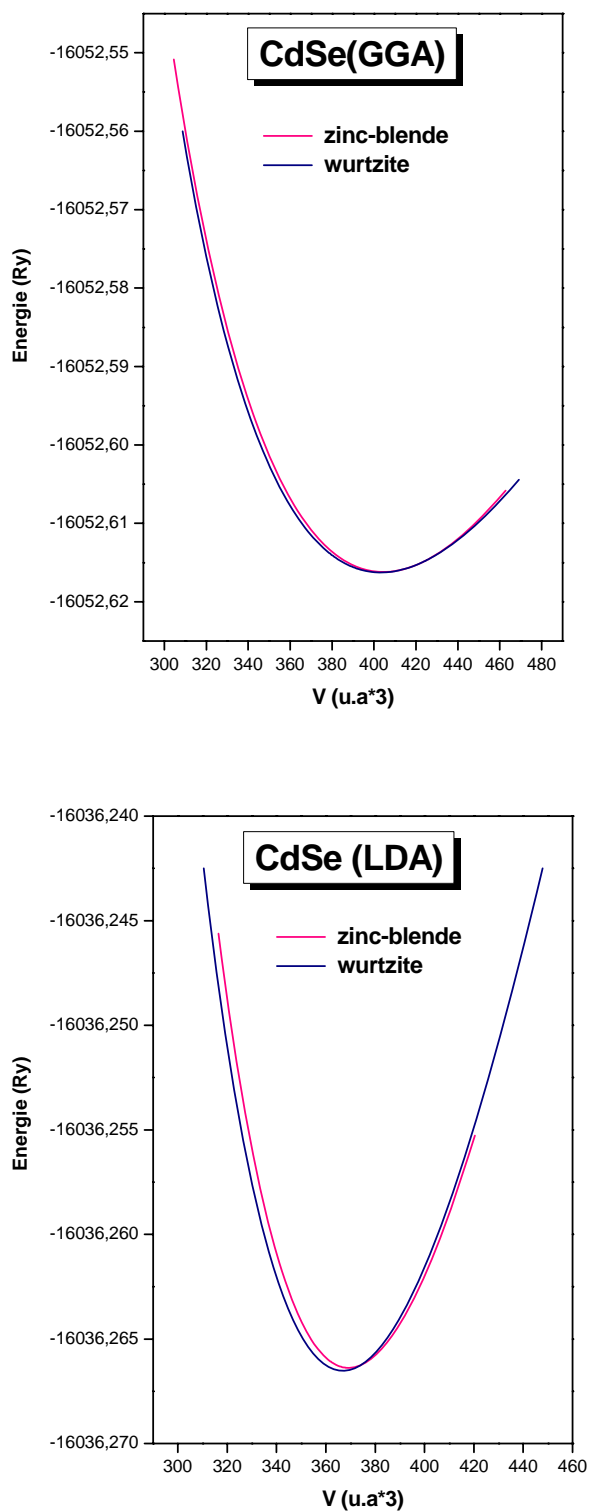
**Tab.3:** le paramètre du réseau  $a$ , module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de  $CdX$  ( $X = S, Se$  et  $Te$ ) dans la phase zinc-blende.

	<i>Nos calculs</i>		<i>experience</i>
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	
<u><i>CdS</i></u>			
<u><i>a (Å)</i></u>	4.195	4.07	4.137 [6,7]
<u><i>C(Å)</i></u>	6.77	6.65	6.715 [6,7]
<u><i>c/a</i></u>	1.614	1.634	1.623 [6,7]
<u><i>u</i></u>	0.3757	0.376	/
<u><i>B(GPa)</i></u>	53.93	70.86	/
<u><i>B'</i></u>	4.6	5.35	/
<u><i>CdSe</i></u>			
<u><i>a (Å)</i></u>	4.34	4.21	4.2 [7], 4.298 [6]
<u><i>C(Å)</i></u>	7.27	7.22	7.152 [6], 7.13 [7]
<u><i>c/a</i></u>	1.675	1.715	1.664 [6] 3.637 [7]
<u><i>u</i></u>	0.374	0.374	/
<u><i>B(GPa)</i></u>	44.06	47.56	/
<u><i>B'</i></u>	4.58	5.08	/

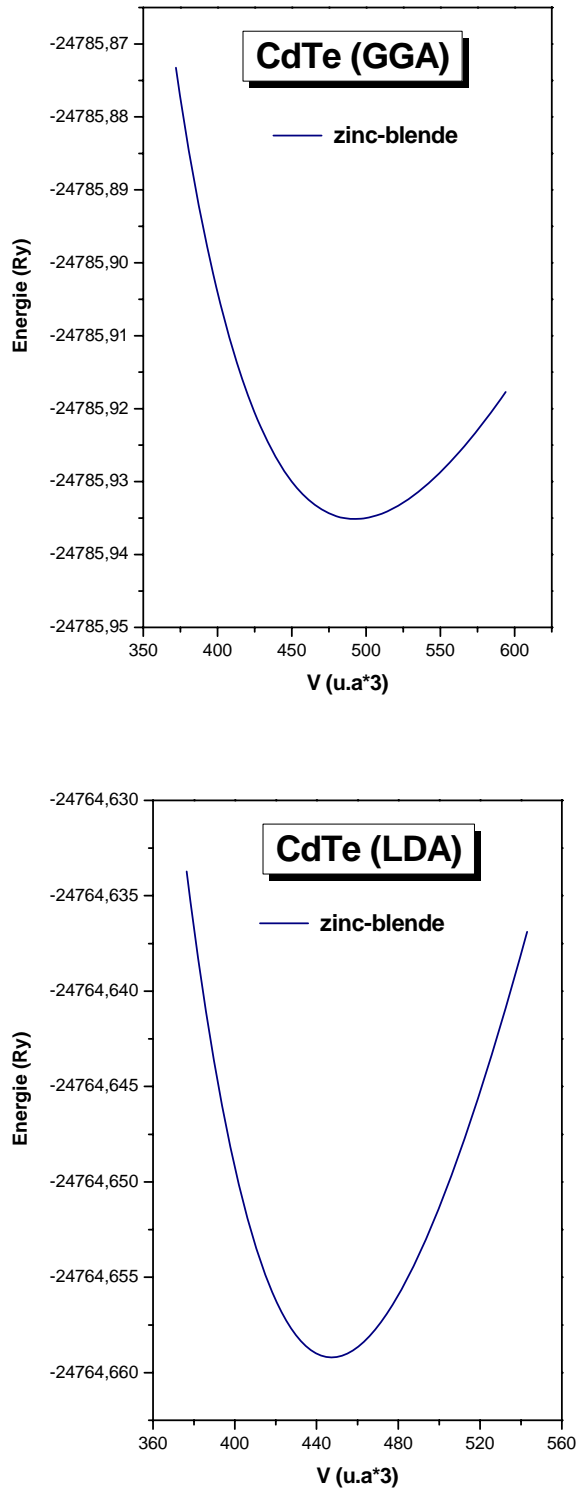
**Tab.4:** les paramètres du réseau *a* et *c*, paramètre interne *u*, module de rigidité *B* et sa dérivée *B'* de *CdS* et *CdSe* dans la phase wurtzite.



**Fig.7:** la variation de l'énergie en fonction du volume du CdS dans les phases zinc-blende et wurtzite calculée par GGA et LDA.



**Fig.8:** la variation de l'énergie en fonction du volume du CdSe dans les phases zinc-blende et wurtzite calculée par GGA et LDA.



**Fig.9:** la variation de l'énergie en fonction du volume du CdTe dans la phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.

### III.3. Les propriétés électroniques des semiconducteurs CdX (X=S, Se et Te)

#### III.3.1. Structure de bandes

Nous avons étudié la structure de bandes des composés CdS, CdSe dans la phase wurtzite et le composé CdTe dans la phase zinc-blende, en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les courbes (Fig.10-Fig.12) représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$ . Donc, tous les semiconducteurs possèdent une transition directe (gap direct).

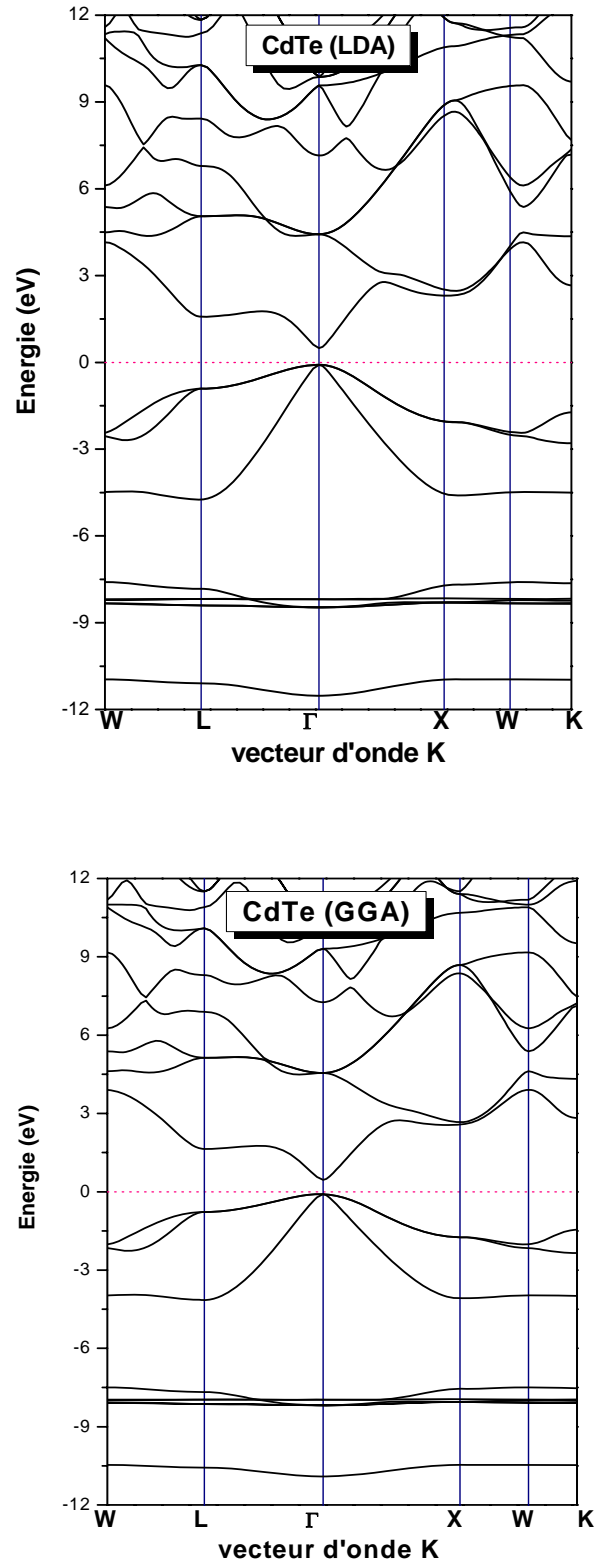
Nos courbes sont montrées dans les figures (fig.10-fig.12).

On constate que les structures de bandes de composés CdS, CdSe et CdTe sont similaires.

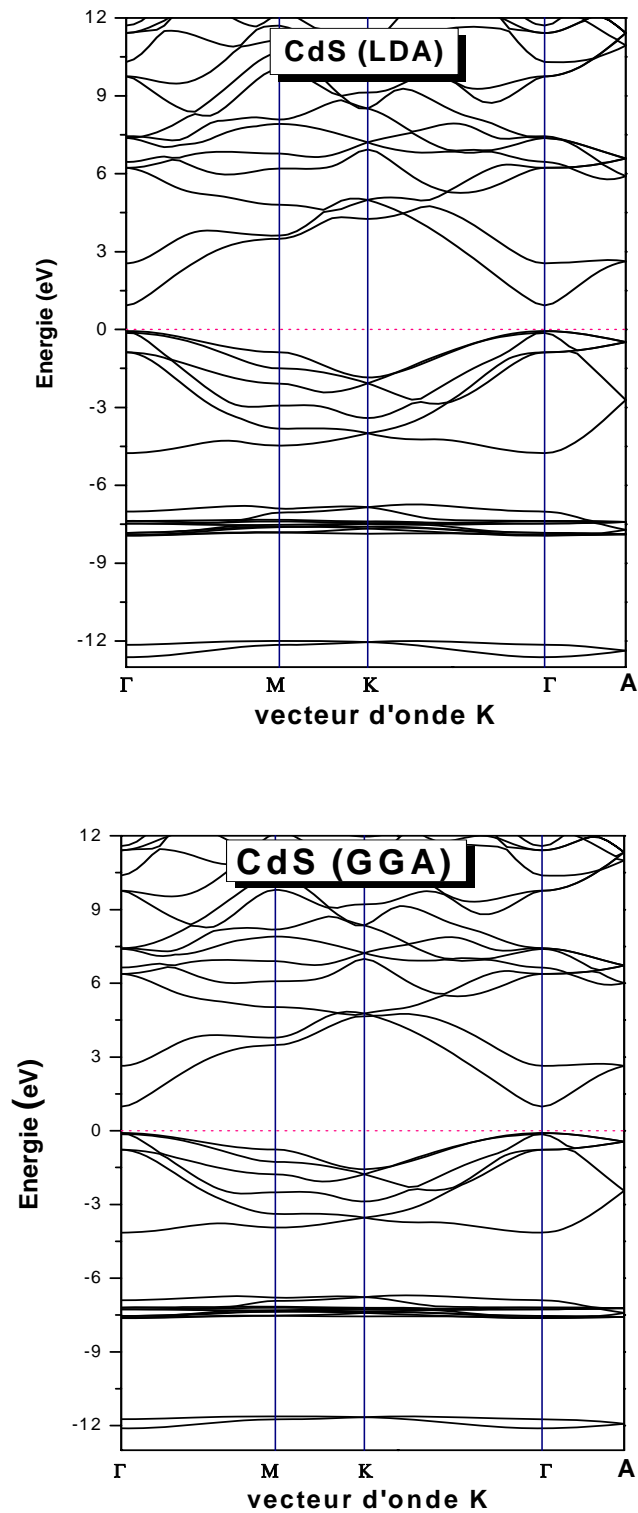
Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau (Tab.5). On notera que nos résultats obtenus par LDA et GGA sont en désaccord avec ceux de l'expérience.

	<i>Nos calculs</i>			<i>Expérience</i>	<i>GW</i>	<i>Autres calculs</i>
	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>EV-GGA</i>			
<u><i>CdS</i></u>	<i>0.92</i>	<i>1.15</i>	<i>2.01</i>	<i>2.58[58], 2.5[62]</i>	<i>2.79 [62]</i>	<i>1.36 [62]</i>
<u><i>CdSe</i></u>	<i>0.38</i>	<i>0.47</i>	<i>1.19</i>	<i>1.33, 2.26 [62]</i>	<i>1.91 [62]</i>	<i>0.75 [62]</i>
<u><i>CdTe</i></u>	<i>0.55</i>	<i>0.58</i>	<i>1.14</i>	<i>1.6-2.55 [55,62]</i> <i>1.606[63,]1.4[59]</i> <i>1.8[58], 1.34 [60]</i>	<i>1.76 [62]</i>	<i>0.8 [62], 1.78[47]</i> <i>1.8 [61], 1.35 [57]</i> <i>0.56[63], 0.58[61]</i> <i>0.65[62], 1.88[11]</i>

**Tab.5** : le gap énergétique de CdS et CdSe dans la phase wurtzite et CdTe dans la phase zinc-blende.



**Fig.10:** La structure de bandes du CdTe dans la phase zinc-blende.



*Fig.11: La structure de bandes du CdS dans la phase wurtzite.*

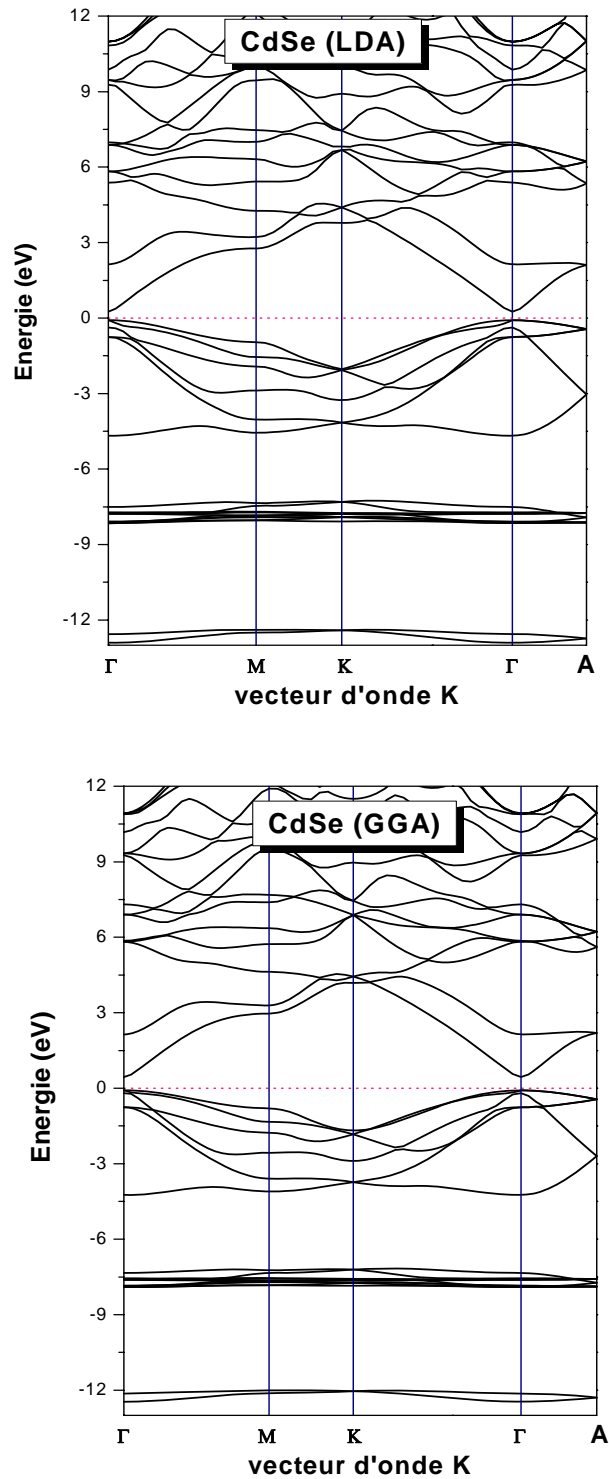
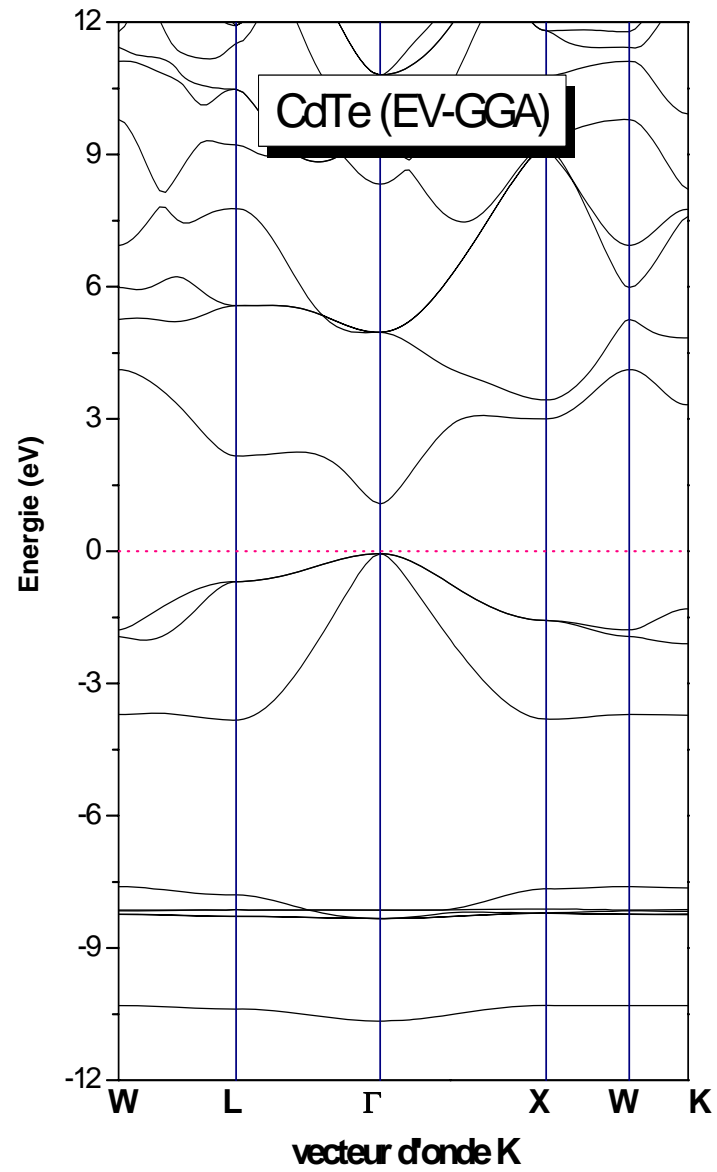


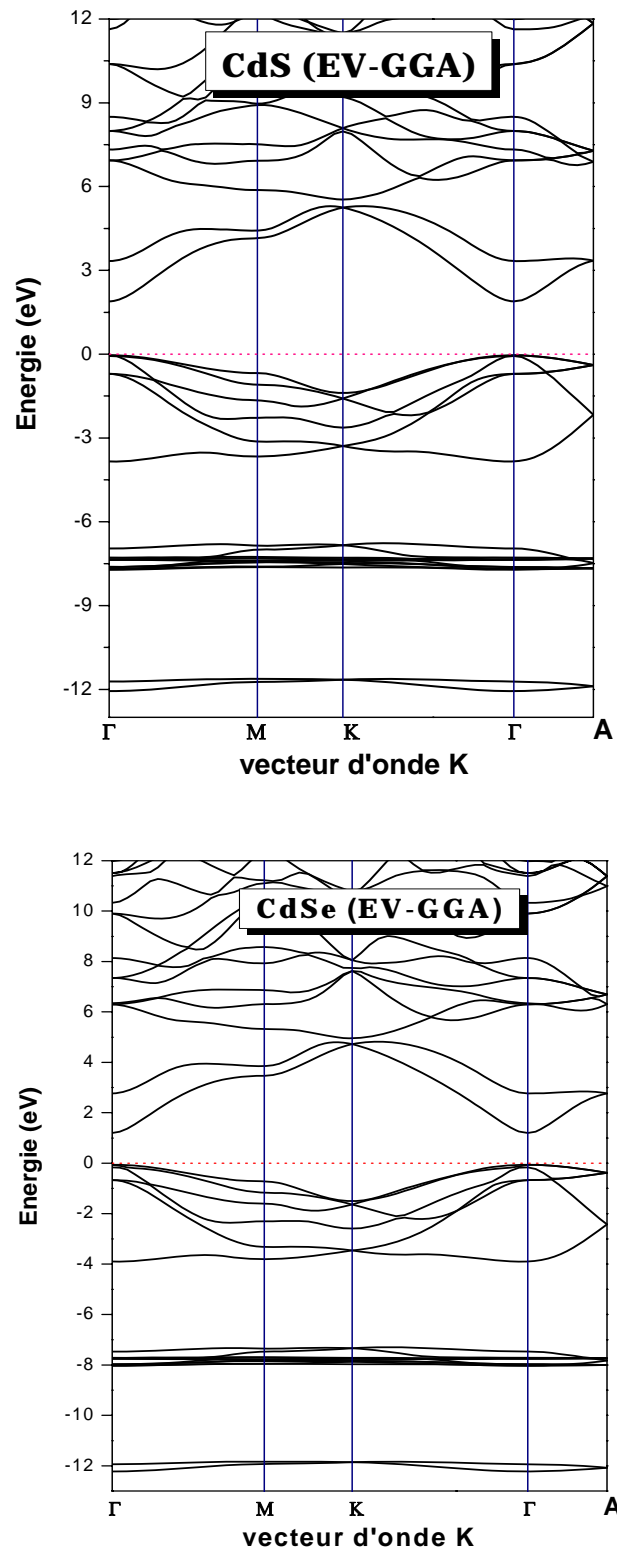
Fig.12 : La structure de bandes du CdS dans la phase wurtzite.

Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Pour éviter ce déficit ; Engel et Vosko [4] construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation, et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange  $E_x$  tel que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience. Cette approximation est dite l'approximation de Engel-Vosko-GGA (EV-GGA).

Afin de surmonter ce fameux handicap (gap d'énergie sous-estimé) on a utilisé l'approximation (EV-GGA) pour le calcul de la structure de bandes des composés CdS et CdSe dans la phase wurtzite et de CdTe dans la phase zinc-blende. Nos résultats sont représentés dans les figures (Fig.13, Fig.14). On remarque une amélioration des valeurs des gaps par rapport à celles calculées par LDA et GGA, donc un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales (voir Tab.5). Cette petite différence entre nos résultats et ceux de l'expérience peut être attribuée aux vibrations du réseau présentes à la température ambiante. Ces derniers ne sont pas pris en considération dans cette étude.



*Fig.13: La structure de bandes du CdTe, obtenue par EV-GGA dans la phase zinc-blende.*



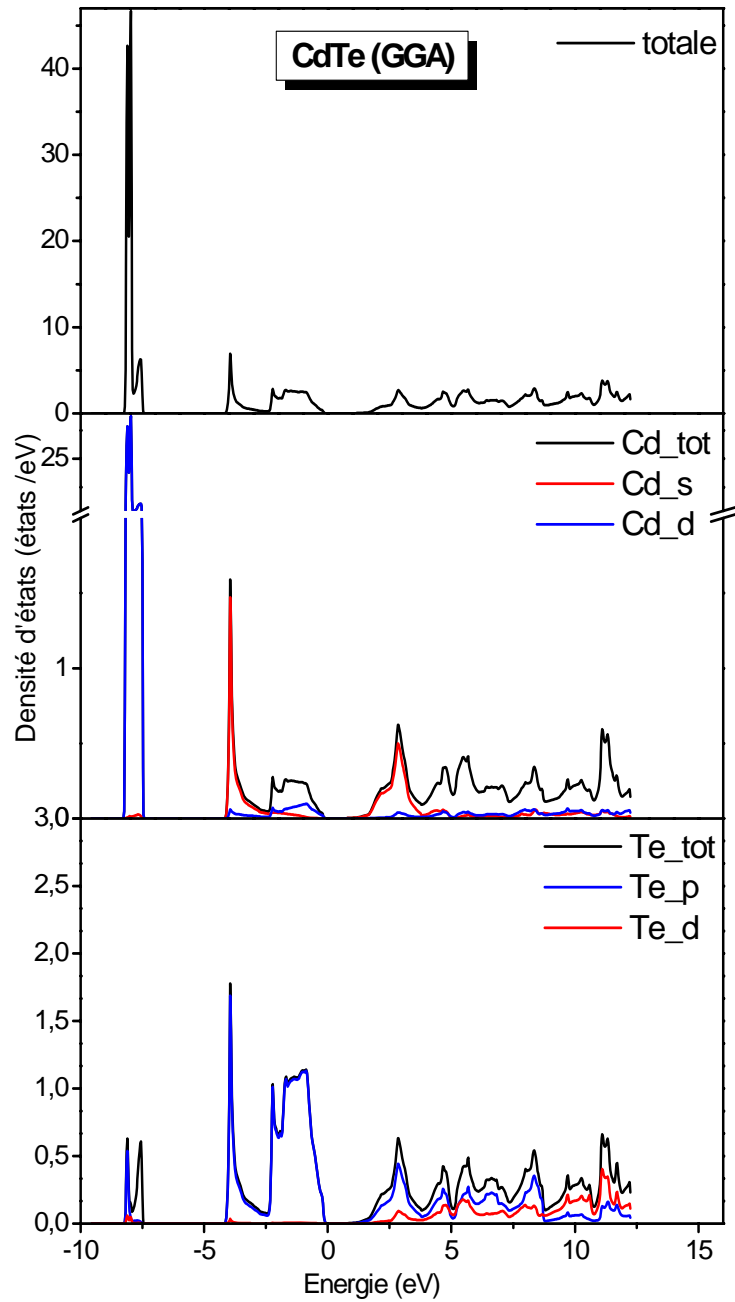
**Fig.14** : La structure de bandes du CdS et CdSe obtenue par EV-GGA dans la phase wurtzite.

### III.3.2. La densité d'états électronique de Cd X (X = Cd, Se, Te)

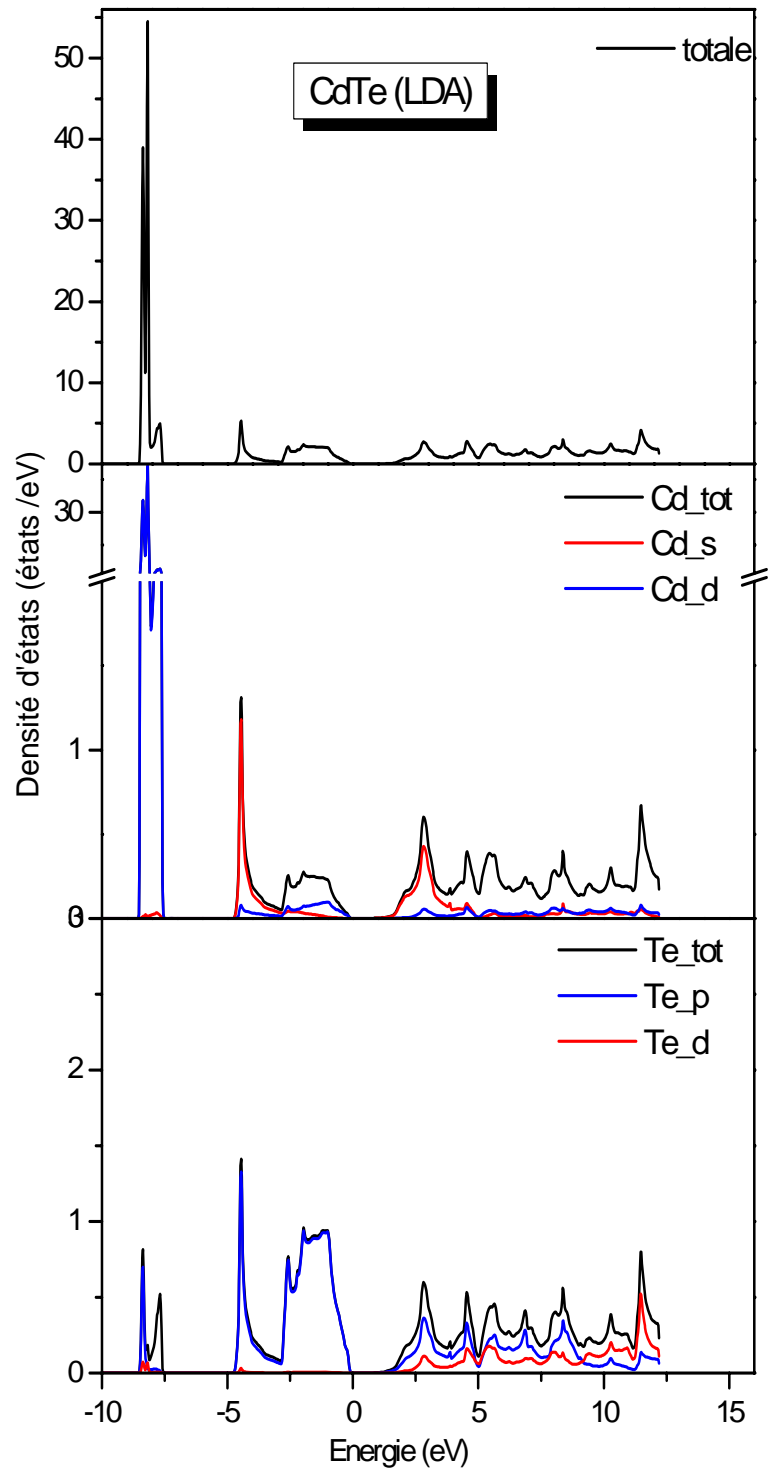
Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de CdTe dans la phase zinc-blende et celles de CdS et CdSe dans la structure wurtzite. Les figures (Fig.15-Fig.20) illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par la GGA et LDA de ces composés.

D'après les figures, nous soulignons l'existence de deux structures au dessous de niveau de Fermi et une au dessus de ce niveau. Pour les semiconducteur CdS et CdSe ; la première structure est de largeur 1.08 eV et 0.84 eV calculée par GGA (Fig.17-Fig.19) pour CdS et CdSe respectivement. Les résultats trouvées par LDA (Fig.18-Fig.20) sont plus supérieurs que ceux obtenus par GGA et sont : 1.24 eV et 0.94 eV pour CdS et CdSe respectivement, et cette structure est dominée par Cd-d. La structure qui suit est de largeur de 4.06 eV (GGA) et 4.03 eV (GGA) et 4.56 eV (LDA) et 4.40 eV (LDA) pour CdS et CdSe respectivement, et cette structure est dominée par X-p (X = S, Se) et l'association de faible contribution de Cd-s. La dernière structure est de largeur 13.85 eV et 12.5 eV calculée par GGA pour CdS et CdSe respectivement. Les résultats obtenus par LDA sont plus petits que ceux trouvées par GGA et sont 12.87 eV et 12.88 eV pour CdS et CdSe respectivement. Cette dernière est contribué par Cd-s et , X-p (X= S, Se) et Se-d.

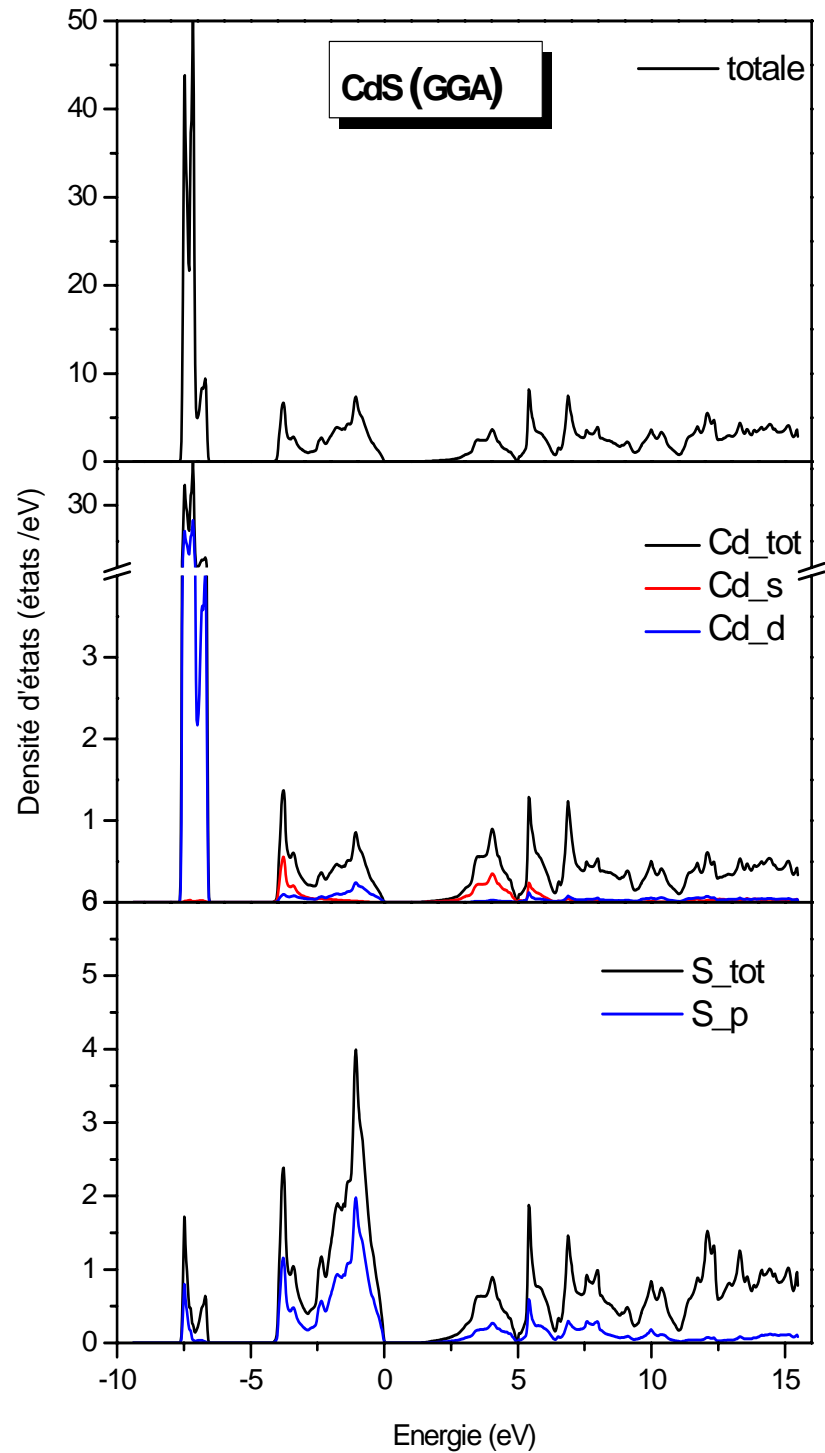
Dans la phase zinc-blende. Nous trouvons des structures similaires à celles que dans la phase wurtzite. Pour le semiconducteur CdTe sa première structure est de largeur 0.69 eV (GGA) et 0.94 eV (LDA) et elle est dominée par Cd-d. La deuxième est de largeur 3.96 eV (GGA) et 4.49 eV (LDA) et dominée par Te-p et associée avec une faible contributions de Cd-s. La dernière structure est de largeur 11.06 eV (GGA) et 10.86 eV (LDA). Cette structure est contribué par Cd-s, Te-p et Te-d.



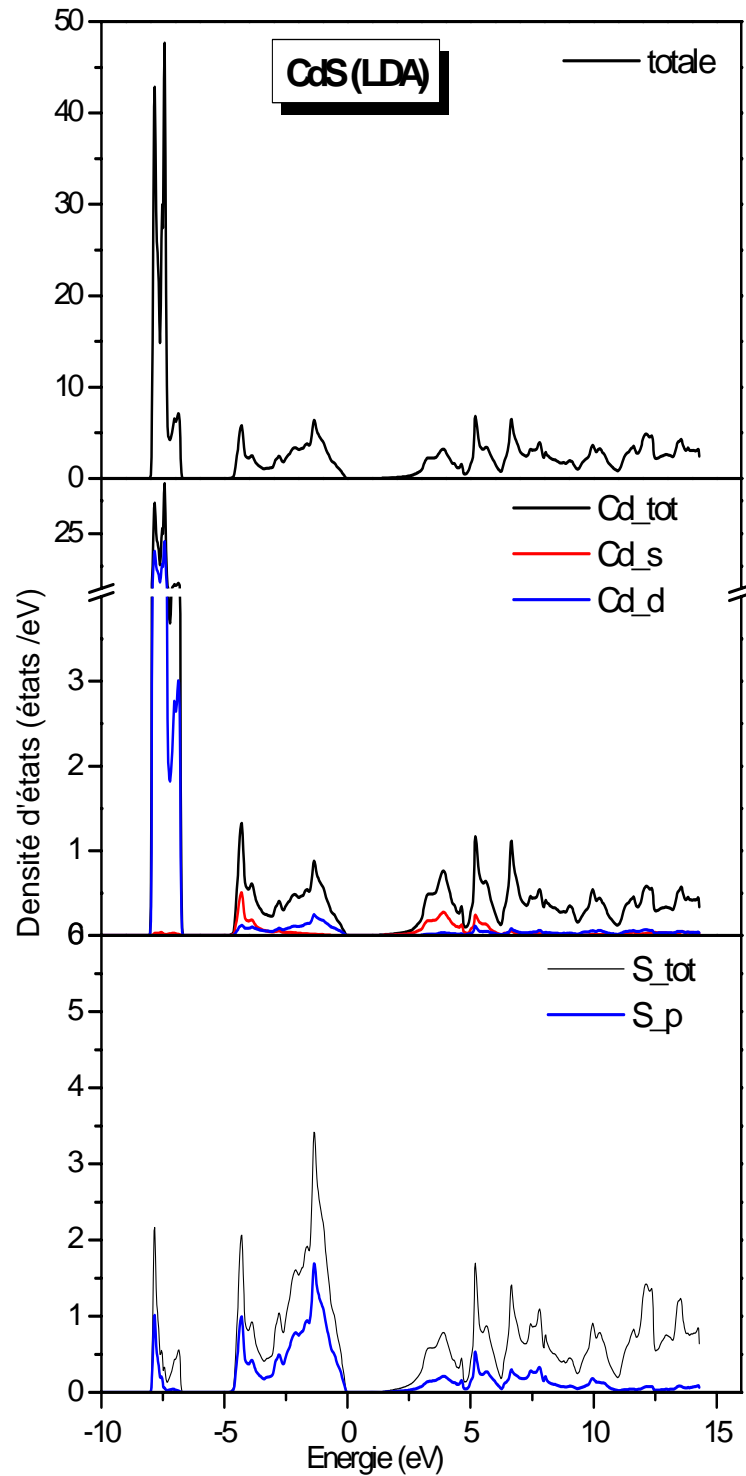
**Fig.15 :** la densité d'états totale et partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par GGA.



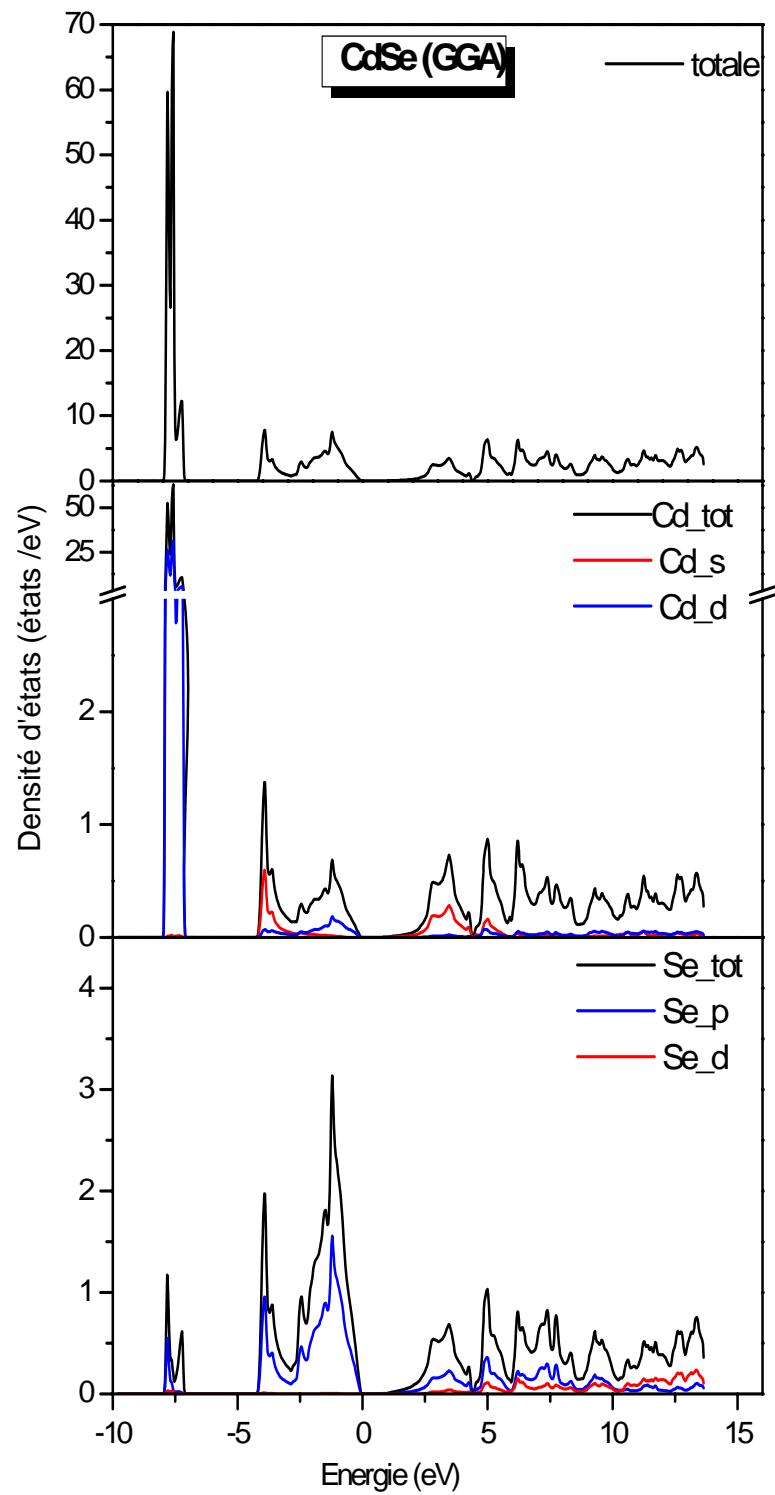
*Fig.16 : la densité d'états totale et partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.*



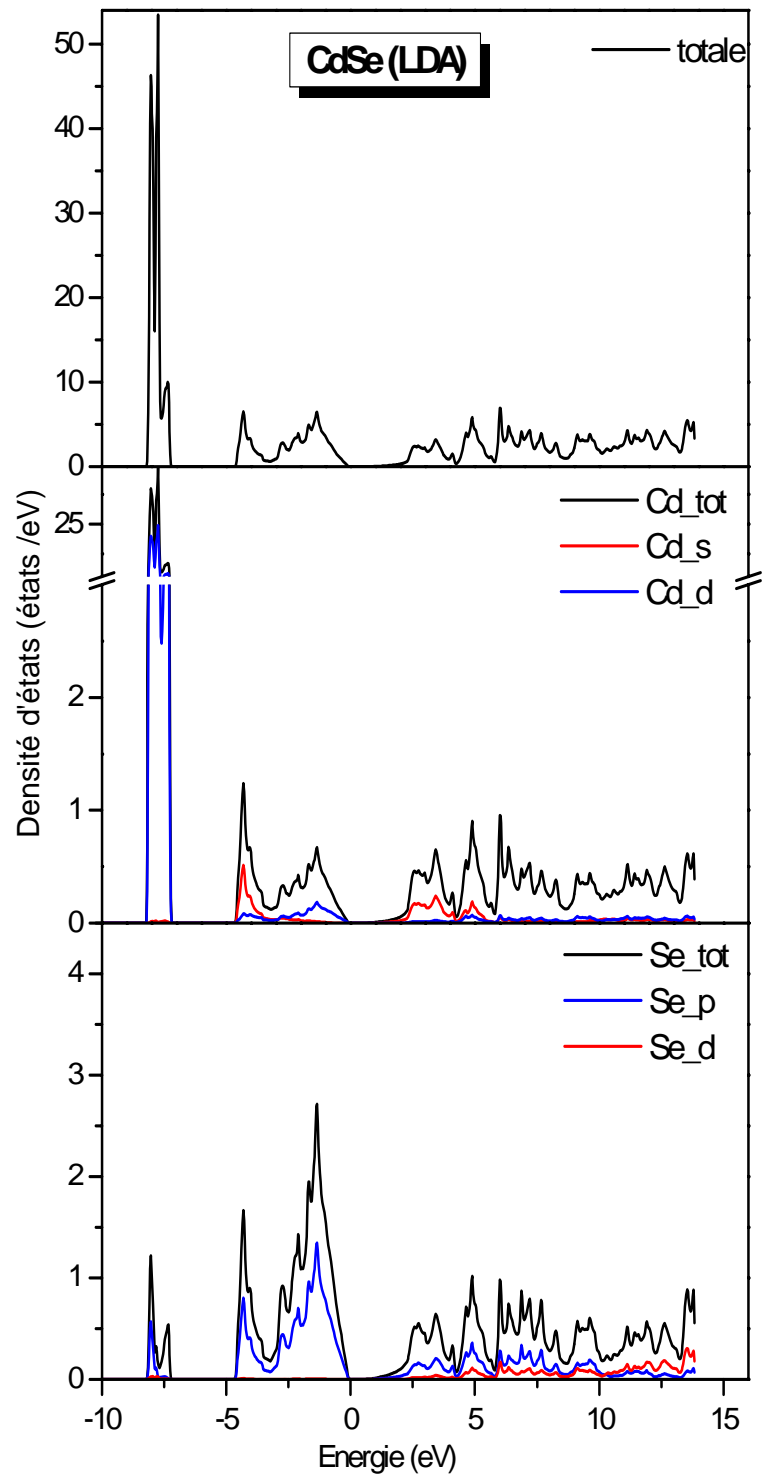
**Fig.17 :** la densité d'états totale et partielle de CdS dans la phase wurtzite obtenue par GGA.



**Fig.18 :** la densité d'états totale et partielle de CdS dans la phase wurtzite obtenue par LDA.



**Fig.19 :** la densité d'états totale et partielle de CdSe dans la phase wurtzite obtenue par GGA.



**Fig.20 :** la densité d'états totale et partielle de CdSe dans la phase wurtzite obtenue par LDA.

### III.3.3. Densité de charge

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisque elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions. Pour cette raison nous avons calculé les densités de charge de CdTe dans la structure zinc-blende et de CdS et CdSe dans la phase wurzite.

Dans le but d'accéder à une analyse facile de la nature des liaisons des semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe, on a représenté la densité de charge dans le plan (110) et selon la direction [111] dans la structure zinc-blende et le plan  $(11\bar{2}0)$  et selon la direction  $[11\bar{2}1]$  dans la structure wurzite.

A cause de leur similarité, seulement la densité de charge totale calculée en utilisant l'approximation LDA est représentée sur les figures (Fig. 21- Fig.26).

Les éléments S, Se et Te possèdent une électronégativité plus grand que celle de l'élément Cd et les figures montrent cet effet ; On remarque une transfert de charge électronique de l'atome Cd vers les atomes S, Se et Te.

### III.3.4. Facteur d'ionité

L'ionité d'une liaison est un concept important dans la théorie de l'état solide. Cependant il est difficile de définir l'ionité d'une liaison et transformer ce concept qualitatif à une formule quantitative.

Pour déterminer ce caractère, nous utilisons le modèle de Zaoui [64], qui se base sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionité est donné par la relation suivante :

$$F_i = \left( \frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda \quad (III.3)$$

Où  $S_A$  : est l'aire de la densité de charge du côté de l'anion

$S_C$  : est l'aire de la densité de charge du côté du cation.

$\lambda$  : est un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins.

Ainsi  $\lambda = -1$  pour les composés IV-IV et III-V, et  $\lambda = +1$  pour les composés II-VI et I-VII.

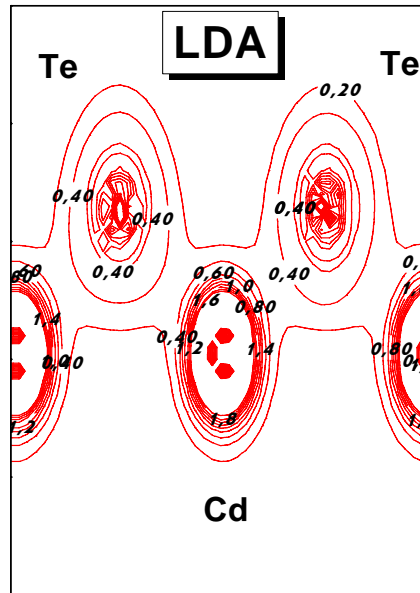
Nous avons calculé le facteur d'ionicté en utilisant les deux approximations a savoir LDA et GGA. Nos résultats sont montrés dans Tab.6. On constate que dans les deux semiconducteurs CdS et CdSe la liaison est ionique.

Par contre, pour le binaire CdTe qui se cristallise dans la phase zinc-blende le facteur d'ionicté est égale approximativement à 0.5. Ceci est en bon accord avec la valeur reportée dans la réf [60].

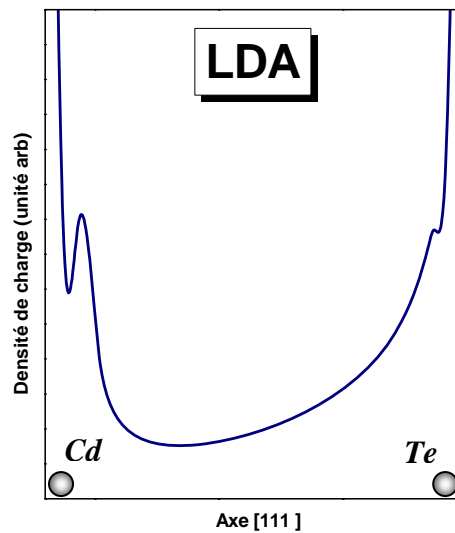
Chaque méthode de calcul se base sur des principes différents aux autres. C'est pour cela, si on comparant nos résultats avec ceux des réf [65], [66] et [67], on trouve que notre facteur d'ionicté  $F_i$  est le plus petit.

	<i>Nos calculs</i>		<i>théorique</i>
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	
<u><i>CdS</i></u>	<i>0.731</i>	<i>0.751</i>	/
<u><i>CdSe</i></u>	<i>0.755</i>	<i>0.764</i>	/
<u><i>CdTe</i></u>	<i>0.542</i>	<i>0.541</i>	<i>0.58 [60]</i> <i>0.675 [65]</i> <i>0.713 [66]</i> <i>0.717 [67]</i>

**Tab.6** : les valeurs de facteur d'ionicté de CdS, CdSe dans la phase wurtzite et de CdTe dans la phase zinc-blende.



**Fig.21:** Densité de charge de valence de CdTe calculée par LDA dans le plan (110) dans la phase zinc-blende.



**Fig.22 :** Densité de charge de valence de CdTe calculée par LDA selon la direction [111] dans la phase zinc-blende.

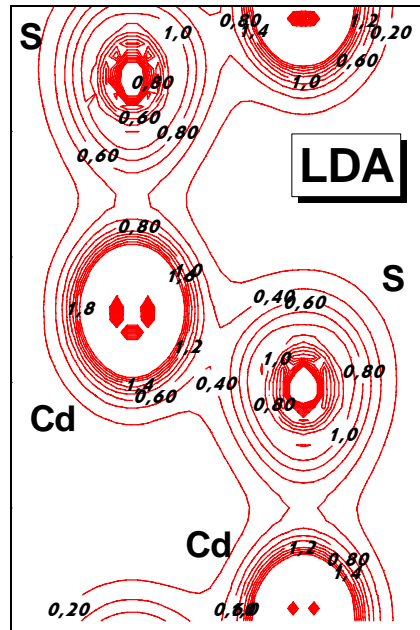


Fig.23: Densité de charge de valence de CdS calculée par LDA dans le plan  $(11\bar{2}0)$  dans la phase wurtzite.

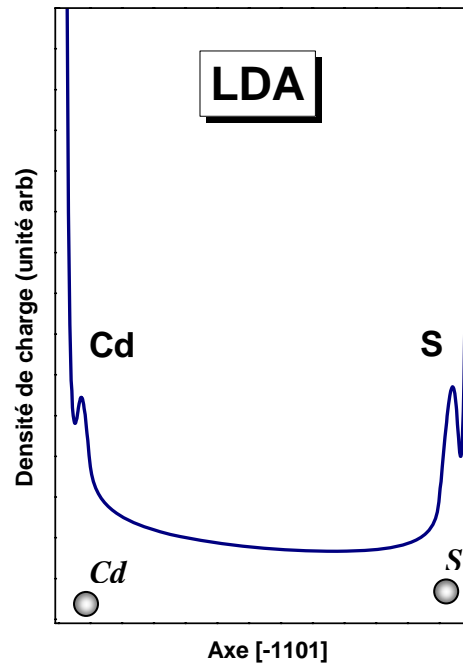
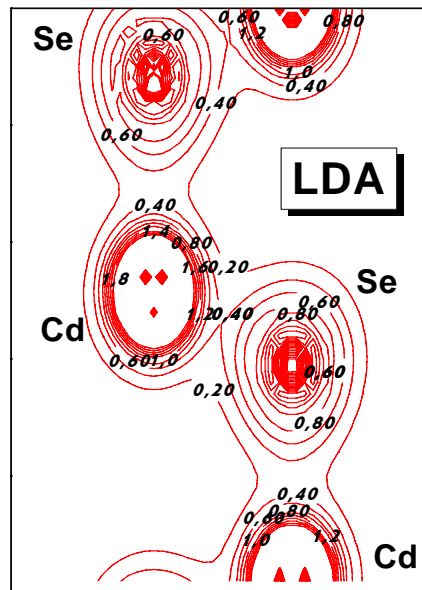
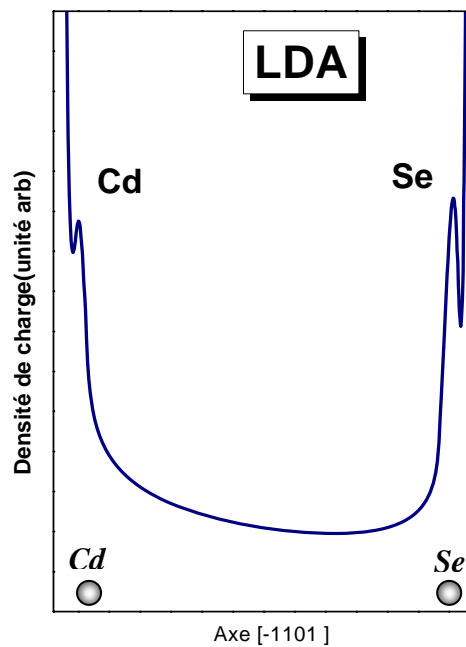


Fig.24 : Densité de charge de valence de CdS calculée par LDA selon la direction  $[\bar{1}101]$  dans la phase wurtzite.



**Fig.25:** Densité de charge de valence de CdSe calculée par LDA selon le plan  $(11\bar{2}0)$  dans la phase wurtzite.



**Fig.26 :** Densité de charge de valence de CdSe calculée par LDA selon la direction  $[\bar{1}101]$  dans la phase wurtzite.

### III.4. Propriétés optiques

Pour décrire le comportement des semiconducteurs CdX (X = S, Se et Te) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ . Cette dernière -  $\varepsilon(\omega)$  - est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Le semiconducteur CdTe se cristallise dans la phase zinc-blende et possède la symétrie cubique. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique.

On a :

$$\varepsilon^{xx}(\omega) = \varepsilon^{yy}(\omega) = \varepsilon^{zz}(\omega) = \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

$\varepsilon^{xx}(\omega)$ ,  $\varepsilon^{yy}(\omega)$  et  $\varepsilon^{zz}(\omega)$  : sont les éléments diagonaux de la matrice diélectrique  $\varepsilon^{ij}(\omega)$ ,

Tel que  $\varepsilon_2(\omega)$  est donné par [68]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{BZ} |P_{m'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{m'}(k)} \quad (\text{III.6})$$

$P_{m'}(k)$  : sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initiale  $|nk\rangle$  et l'état finale  $|n'k\rangle$ , leurs énergies propres sont  $E_n(k)$  et  $E_{n'}(k)$  respectivement.

$$\omega_{m'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k) \quad (\text{III.7})$$

$S_k$  : Une surface équi-énergétique exprimée par :

$$S_k = \{K, \omega_{m'}(k) = \omega\} \quad (\text{III.8})$$

Les expériences sont souvent performés avec un vecteur de champ électrique parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ . Les fonctions diélectriques correspondantes sont  $\varepsilon^{//}(\omega)$  et  $\varepsilon^{\perp}(\omega)$ .

Nous avons calculé la partie imaginaire de la fonction en utilisant les expressions [69] :

$$\varepsilon_2^{//} = \frac{6}{m\omega^2} \int \sum_{BZ m'} \frac{|P_{m'}^Z|^2 dS_k}{\nabla\omega_{m'}(k)} \quad (\text{III.9})$$

$$\varepsilon_2^{\perp} = \frac{6}{m\omega^2} \int \sum_{BZ m'} \frac{[|P_{m'}^X|^2 + |P_{m'}^Y|^2] dS_k}{\nabla\omega_{m'}(k)} \quad (\text{III.10})$$

Les expressions (III.9) et (III.10) sont écrite en unités atomiques avec  $e^2 = \frac{1}{m} = 2$  et  $\hbar = 1$ .

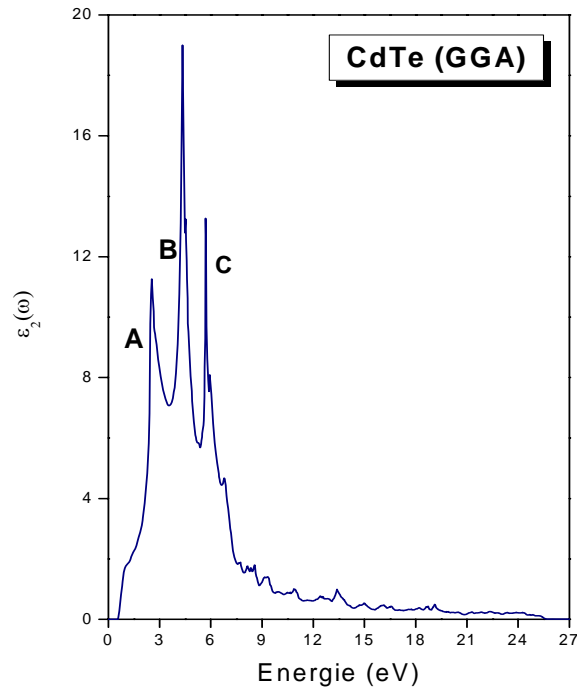
Les figures (Fig.27 –Fig. 29) montrent la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  des semiconducteurs CdX (X = S, Se et Te) calculée en utilisant l'approximation GGA. On note que les courbes sont aussi effectuées en utilisant l'approximation LDA, mais à cause de la similarité des spectres optiques avec des petites différences (la position et la hauteur des pics) on s'est contenté de représenter seulement les propriétés optiques calculées par LDA.

L'analyse de la courbe de  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que les premiers points critiques de la fonction diélectrique se produisent approximativement à 0.53 eV (GGA) et 0.56 eV (LDA) pour le semiconducteur CdTe. Pour les binaires CdS et CdSe, ces points apparaissent à 1.13 eV (GGA), 0.99 eV (LDA) et 0.5 eV (GGA), 0.53 eV (LDA) respectivement. Ces points sont les gaps  $\Gamma_v - \Gamma_c$  qui représentent la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom le seuil d'absorption fondamental.

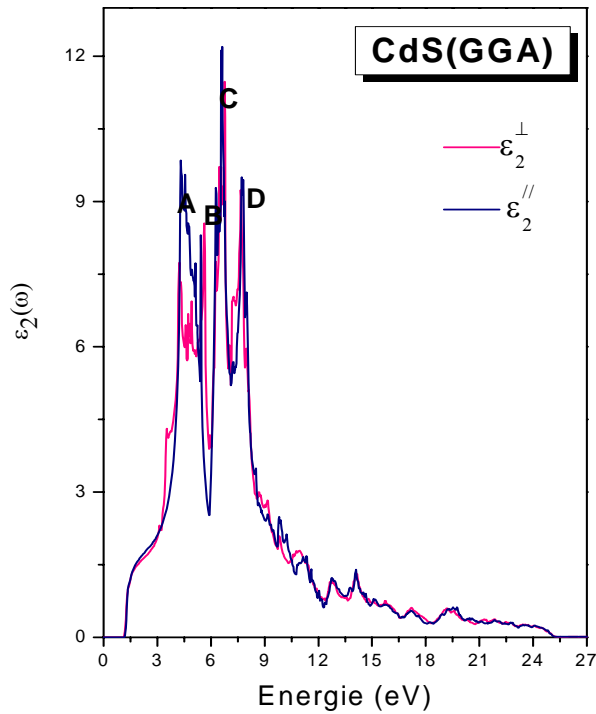
A partir des courbes (Fig.28, Fig.29), on note qu'il y a une anisotropie considérable entre  $\varepsilon_2''(\omega)$  et  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$  précisément entre 0 eV et 8 eV. Les valeurs d'énergie calculées en utilisant toutes les approximations à savoir LDA, GGA et EV-GGA qui correspondent aux principaux pics sont données dans le tableau (Tab.7).

	<u>CdS</u>	<u>CdSe</u>	<u>CdTe</u>
<u>A</u>			
<u>GGA</u>	4.12	3.76	2.55
<u>LDA</u>	4.18	4.15	2.61
<u>EV-GGA</u>	4.86	4.86	2.63
<u>B</u>			
<u>GGA</u>	5.7	4.77	4.34
<u>LDA</u>	5.87	5.08	4.41
<u>EV-GGA</u>	6.02	5.94	4.36
<u>C</u>			
<u>GGA</u>	6.62	6.01	5.74
<u>LDA</u>	6.7	6.25	5.76
<u>EV-GGA</u>	7.18	6.93	5.77
<u>D</u>			
<u>GGA</u>	7.71	7.05	/
<u>LDA</u>	7.91	7.25	/
<u>EV-GGA</u>	8.25	7.76	/
<u><math>\varepsilon_1(0)</math></u>			
<u>GGA</u>	9.12	6.19	6.42
<u>LDA</u>	9.44	6.65	6.86
<u>EV-GGA</u>	9.09	4.99	5.31

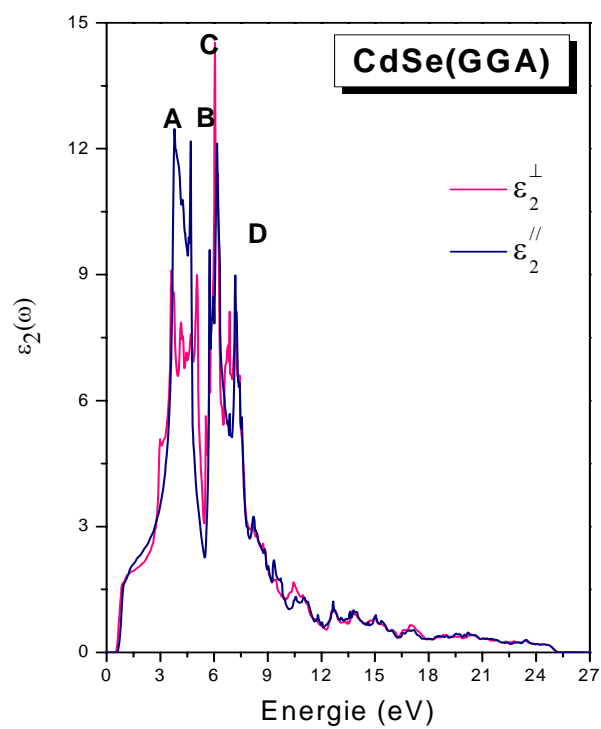
**Tab.7** : les positions des structures A, B, C et D et les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  des composés CdS, CdSe dans la phase wurtzite et de CdTe dans la phase zinc-blende.



**Fig.27** : la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdTe dans la phase zinc-blende.



**Fig.28** : la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdS dans la phase wurtzite.



**Fig.29** : la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdSe dans la phase wurtzite.

La partie réelle de la fonction  $\varepsilon(\omega)$  peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [70] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.11})$$

$P$  : représente la valeur principale

Les figures (Fig.30- Fig.32) montrent  $\varepsilon_1(\omega)$ ,  $\varepsilon''_1(\omega)$  et  $\varepsilon_1^+(\omega)$  calculées par GGA pour les binaires CdS, CdSe et CdTe .

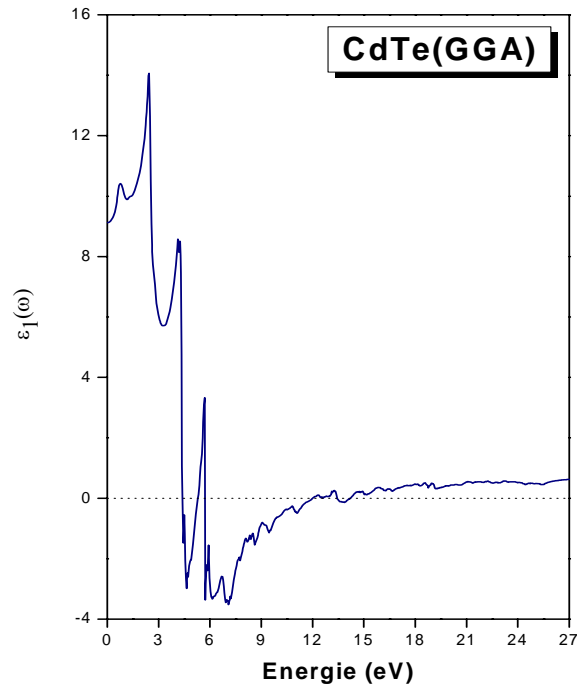
On note que les spectres optiques sont similaires pour CdS et CdSe. La première structure autour 2.5 eV pour CdTe et 4 eV pour CdS et CdSe montre un pic d'intensité élevée.

Le pic principal est suivi par des structures oscillantes autour de zéro puis le spectre devient négatif. Les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  calculées par différentes approximations sont exposées sur Tab.7.

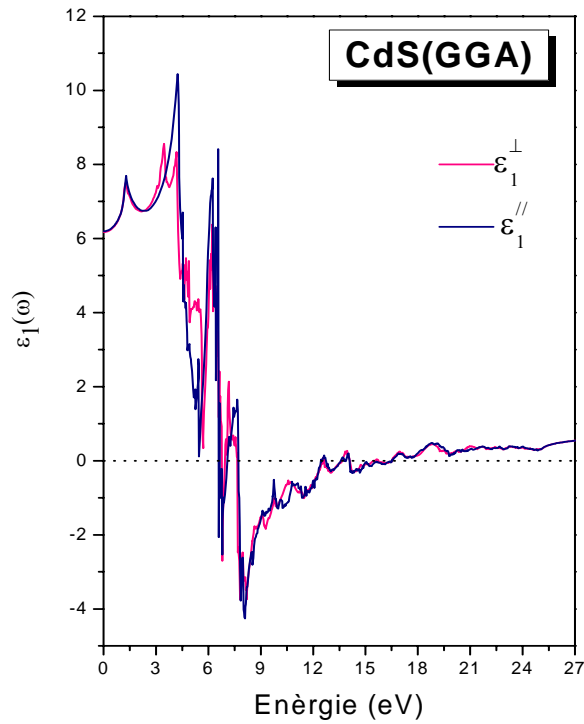
On note que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ . Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [71] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left( \frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.12})$$

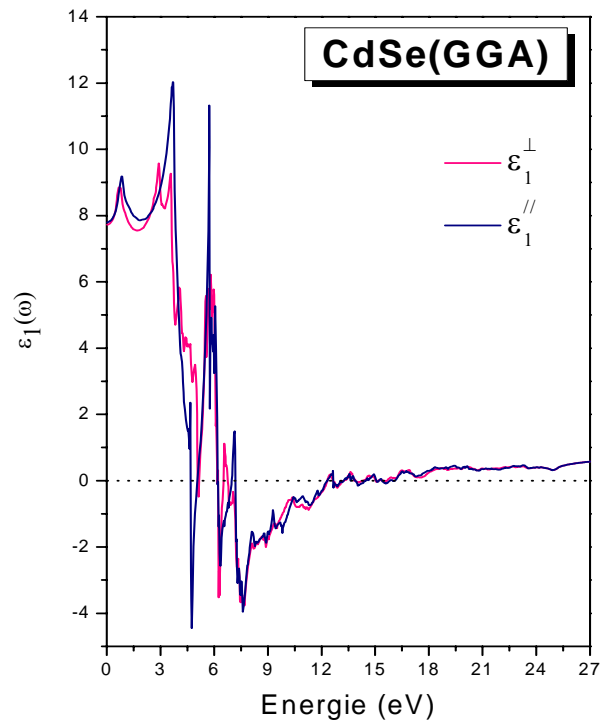
Il est clair que  $\varepsilon_1(0)$  est inversement proportionnelle à  $E_g$  . Par conséquent, un gap  $E_g$  petit produit une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ . On peut déterminer le gap  $E_g$  à partir de cette expression en utilisant les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et l'énergie de plasma  $\hbar \omega_p$  .



**Fig.30** : la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdTe dans la phase zinc-blende.



**Fig.31** : la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdS dans la phase wurtzite.



**Fig.32** : la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdSe dans la phase wurtzite.

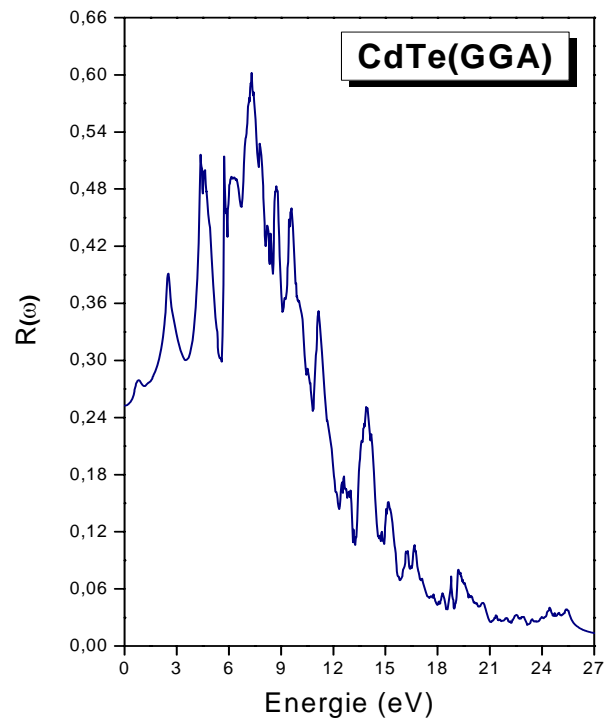
La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme le réflectivité [70] :

$$R(\omega) = \frac{n + iK - 1}{n + iK + 1} \quad (\text{III.12})$$

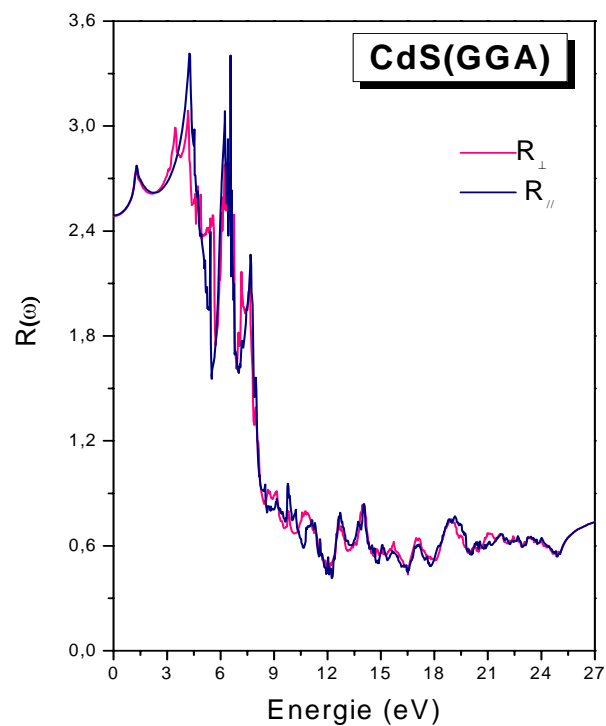
Nous avons calculé le spectre de la réflectivité de CdTe dans la phase zinc-blende et celui de CdS et CdSe dans la phase wurtzite. Nos résultats calculés par GGA sont représentés sur les figures (Fig.33- Fig.35).

Nous avons aussi calculé la variation du coefficient d'absorption  $I(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon dans l'intervalle 0-30 eV . Les figures (Fig.36- Fig.38) représentent  $I(\omega)$ ,  $I^\perp(\omega)$  et  $I''(\omega)$  des semiconducteurs CdTe, CdS et CdSe respectivement.

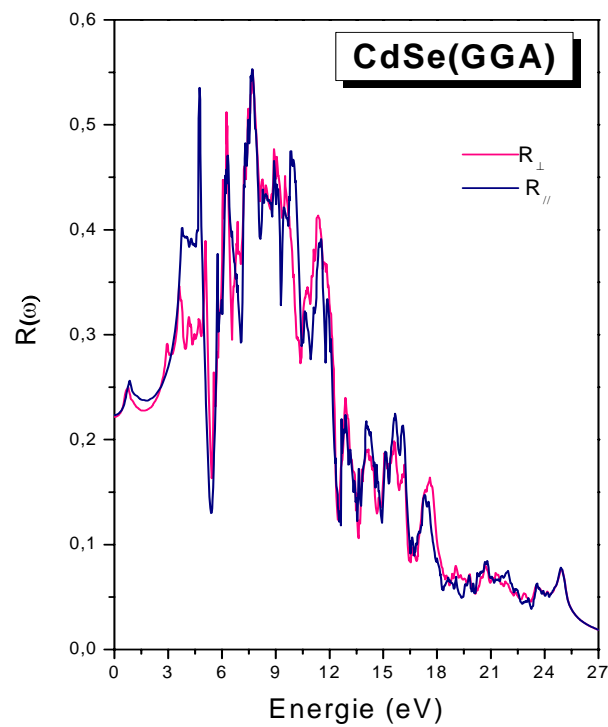
Les résultats calculé par EV-GGA sont montrées sur les figures (Fig.39- 50), et les valeurs de ces résultats sont exposées dans Tab.7. Les valeurs d'énergie des points critiques calculées par GGA sont plus petites que celles calculées par EV-GGA. Mais les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  calculées par GGA sont plus grandes que celles trouvées par EV-GGA.



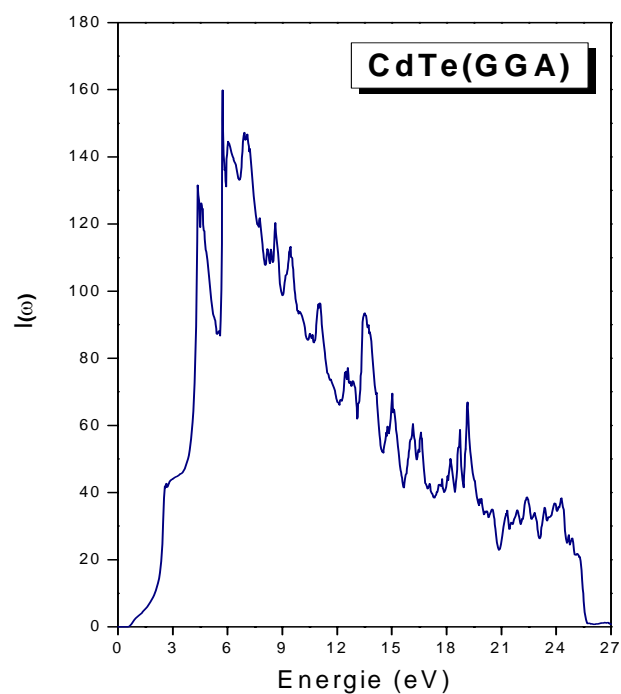
*Fig.33: la réflectivité de CdTe dans la phase zinc-blende.*



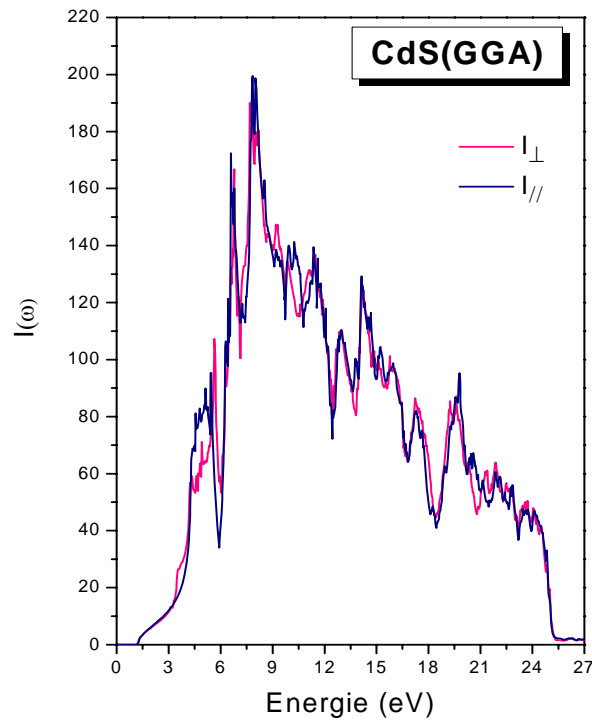
*Fig.34: la réflectivité de CdS dans la phase wurtzite.*



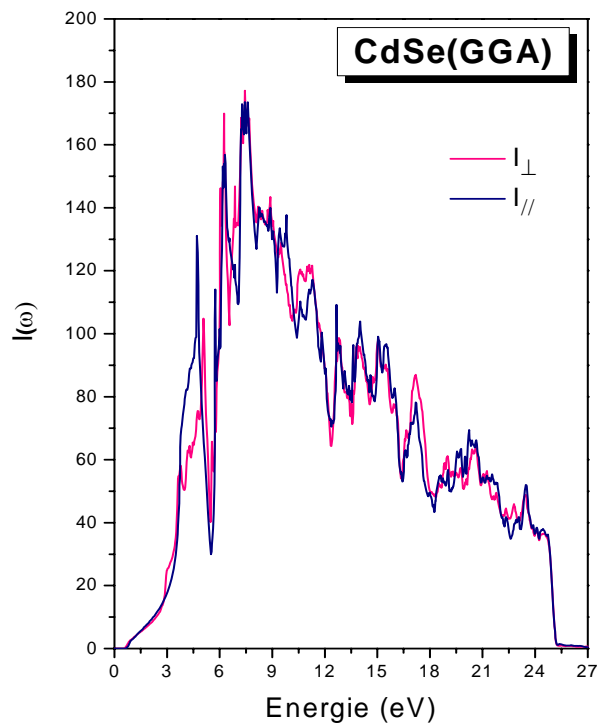
*Fig.35: la réflectivité de CdSe dans la phase wurtzite.*



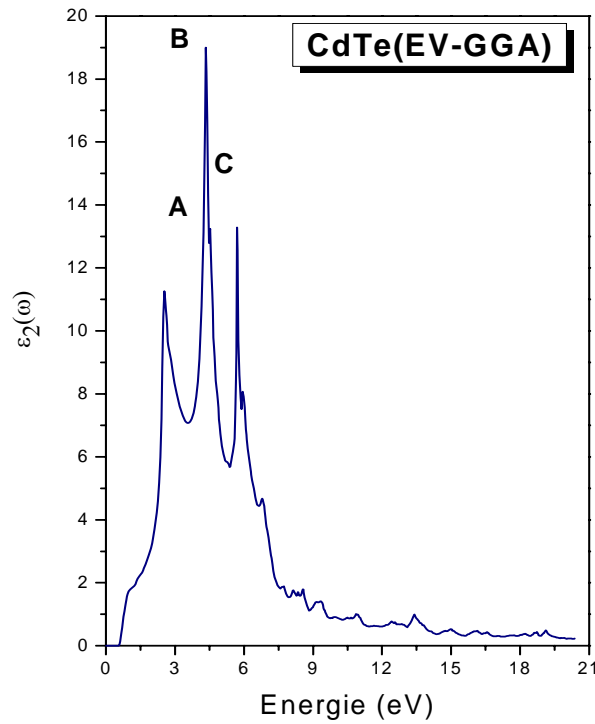
*Fig.36: le coefficient d'absorption de CdTe dans la phase zinc-blende.*



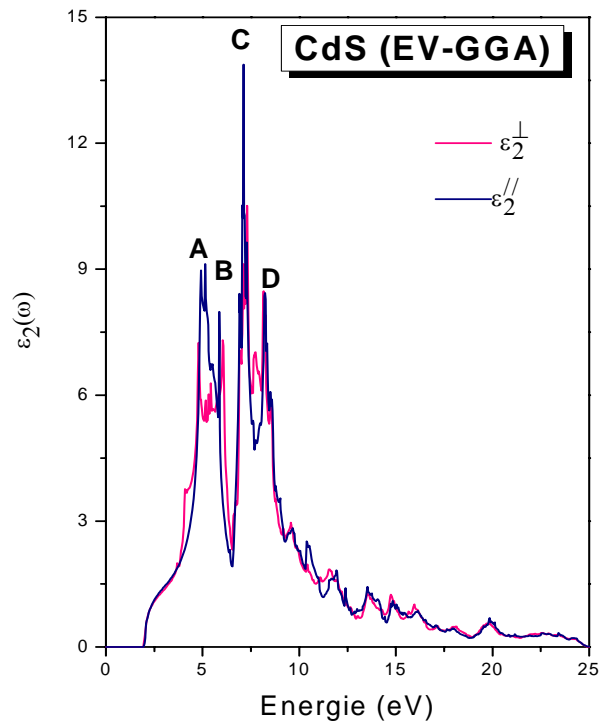
*Fig.37: le coefficient d'absorption de CdS dans la phase wurtzite.*



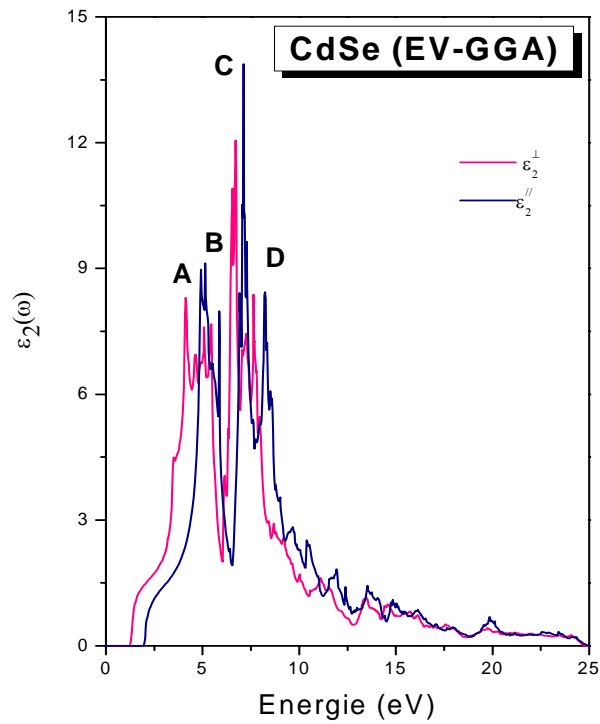
*Fig.38: le coefficient d'absorption de CdSe dans la phase wurtzite.*



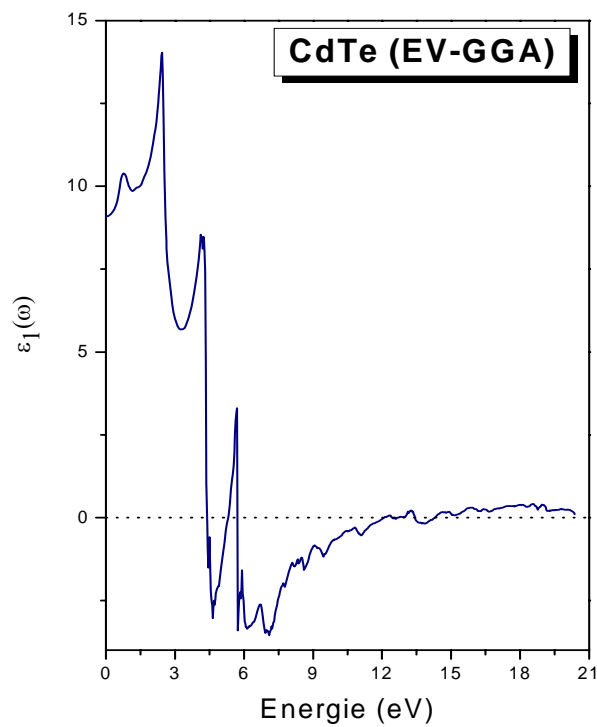
**Fig.39** : la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.



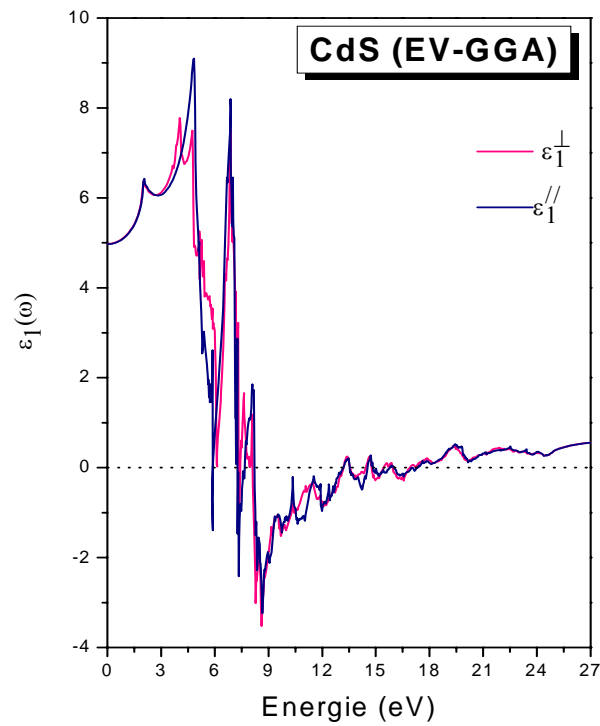
**Fig.40** : la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.



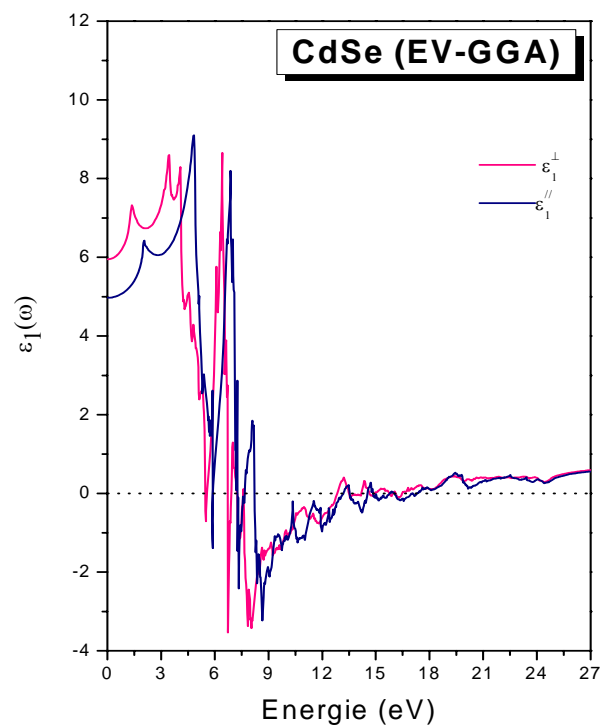
**Fig.41** : la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du semiconducteur CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.



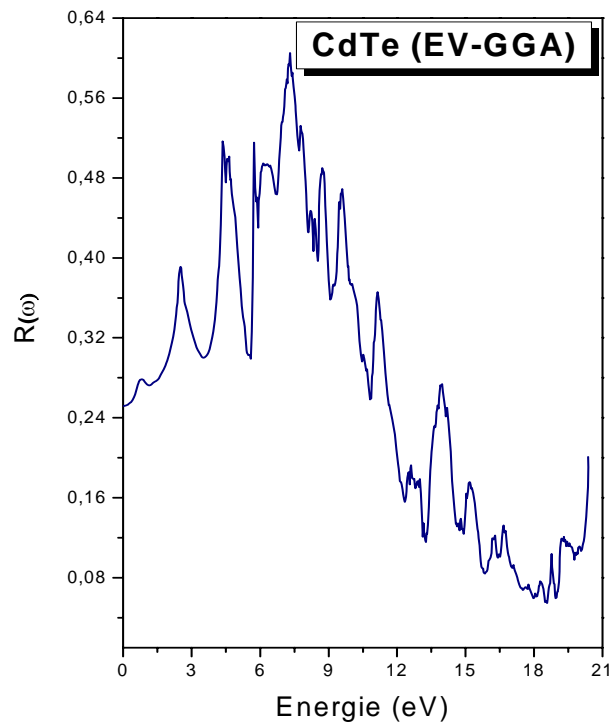
**Fig.42** : la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.



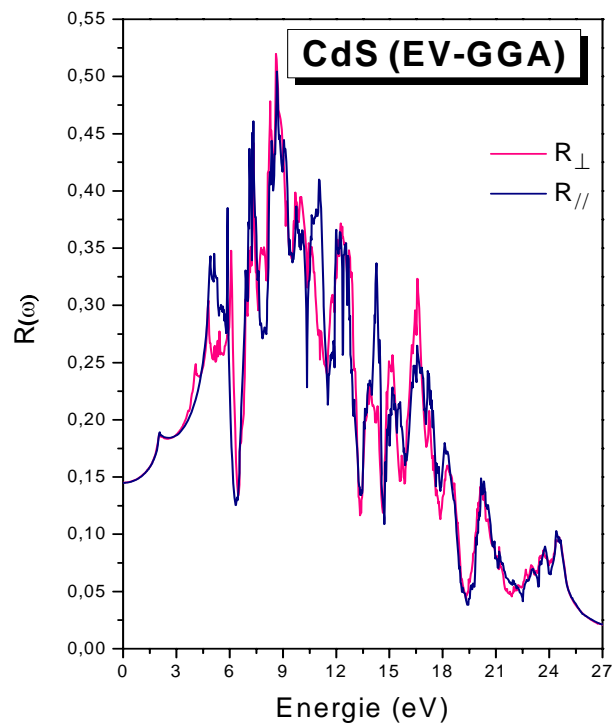
**Fig.43** : la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.



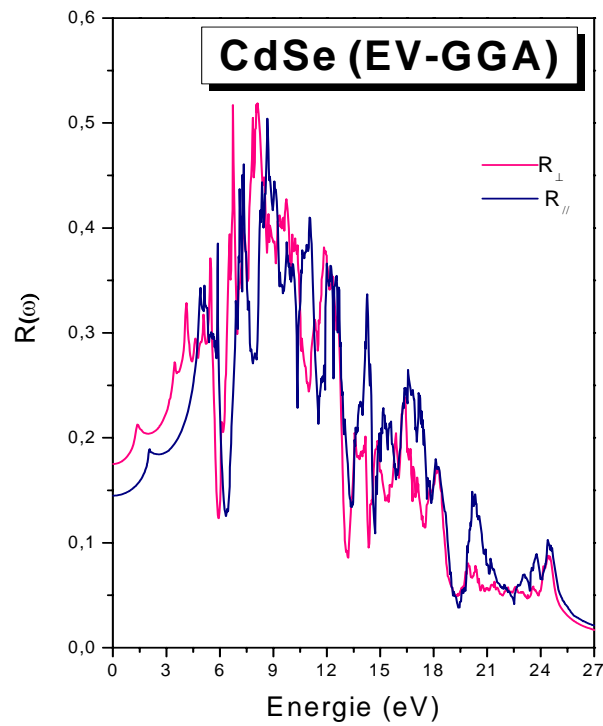
**Fig.44** : la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  du semiconducteur CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.



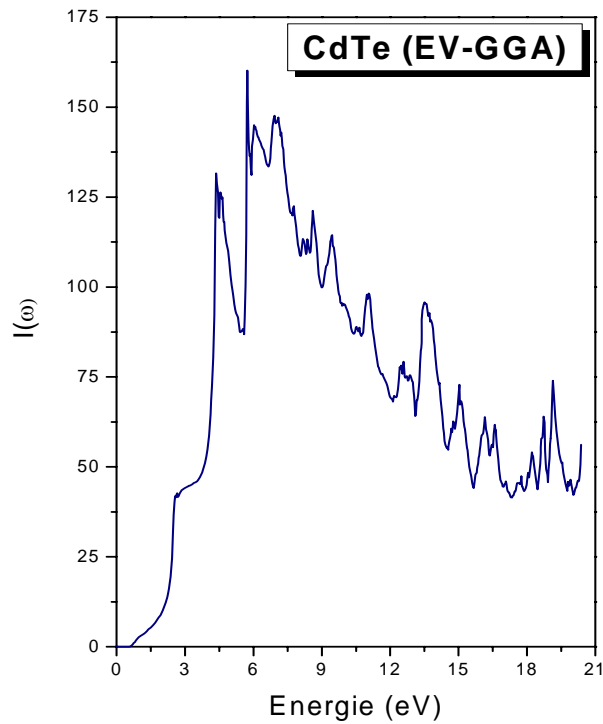
**Fig.45:** la réflectivité de CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.



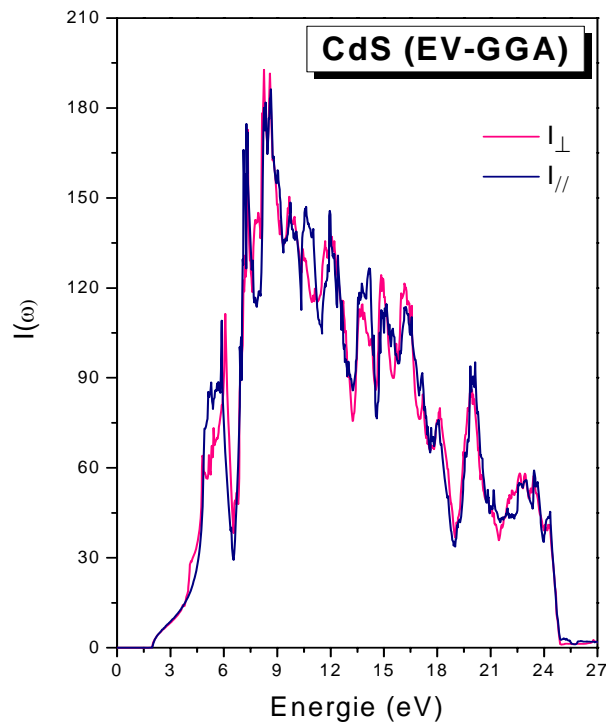
**Fig.46:** la réflectivité de CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.



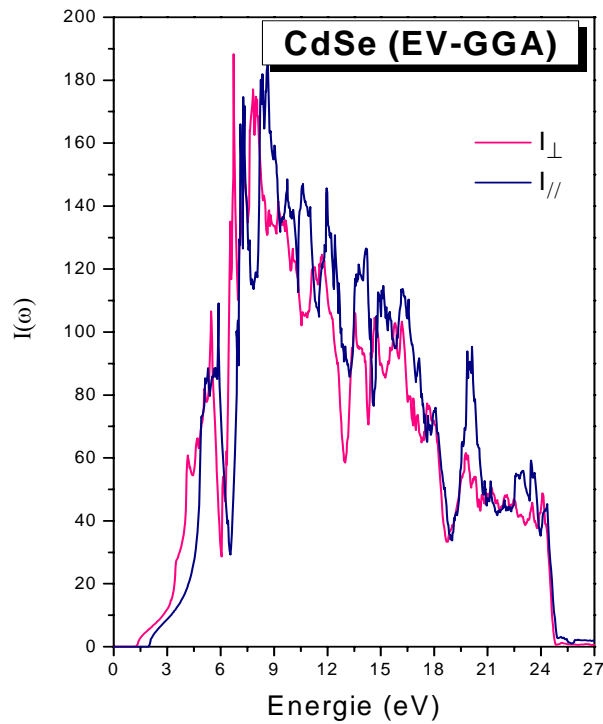
*Fig.47: la réflectivité de CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.*



*Fig.48: le coefficient d'absorption de CdTe en utilisant EV-GGA dans la phase zinc-blende.*



*Fig.49: le coefficient d'absorption de CdS en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.*



*Fig.50: le coefficient d'absorption de CdSe en utilisant EV-GGA dans la phase wurtzite.*

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales telles que la stabilité de la phase, la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et électroniques (structure de bandes, densité d'états, densité de charge, et facteur d'ionicté), et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composés CdS, CdSe et CdTe.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

Les composés CdS et CdSe sont plus stable dans la phase wurtzite, contrairement au composé CdTe qui se cristallise dans la phase zinc-blende.

Dans ce travail, nous trouvons de nouveaux résultats comme le paramètre de réseau  $a$  et le module de rigidité de sa dérivé dans la phase zinc-blende et en plus la constante de réseau  $c$  et le paramètre interne  $u$  dans la phase wurtzite. Ces résultats sont sous-estimés par la LDA, mais les calculs par GGA apportent des corrections sur ces résultats.

Tous les composés possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie  $\Gamma$  qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Les valeurs de gaps d'énergie calculées par les deux approximations LDA et GGA sont loin de ceux trouvées expérimentalement. Mais l'utilisation de l'approximation EV-GGA donne des résultats proches de celles de l'expérience.

Les origines des bandes de valences et des conduction des binaires CdS, CdSe et CdTe ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations LDA, GGA et EV-GGA.

Pour avoir une idée générale sur les liaisons dans le solide cristallin CdS, CdSe et CdTe, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (110) et selon la direction (111), et des CdS et CdSe dans la phase wurtzite dans le plan  $(11\bar{2}0)$  et selon la direction  $[\bar{1}101]$ .

Pour mieux comprendre le mécanisme de la liaison qui lie les cations et les anions, nous faisons des calculs basés sur le modèle de Zaoui, nous trouvons que la liaison est ionique dans les binaires CdS et CdSe, mais il y a une contribution de la covalonicité dans le semiconducteur CdTe.

Pour étudier le comportement des semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité.

L'analyse de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$ .

L'existence d'une anisotropie considérable entre  $\varepsilon_2''(\omega)$  et  $\varepsilon_2^+(\omega)$ .

La constante  $\varepsilon_1(0)$  diminue quand le gap d'énergie augmente. Elle suit la loi de Penn.

## Références

- [1] *P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).*
- [2] *D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).*
- [3] *J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).*
- [4] *E.Engel, S.H.Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).*
- [5] *W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).*
- [6] *M.-Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).*
- [7] *Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Physica.B 305,186 (2001).*
- [8] *Y. Al-Douri. H. Abid, H. Aourag. Materials Letters 2034 59 (2005).*
- [9] *I. Hernández.Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in II-VI Semiconductor Materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113 –170 (2002).*
- [10] *Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Physica, B 322, 179 (2002).*
- [11] *E. Deligoz , K. Colakoglu and Y. Ciftci, Physica. B 373, 124 (2006).*
- [12] *N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).*
- [13] *M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).*
- [14] *D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).*
- [15] *V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).*
- [16] *L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).*
- [17] *E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).*
- [18] *J. C. Slater , Phys. Rev.,81,385(1951).*
- [19] *K. Schwartz. Phys. Rev. B 5,2466 (1972).*
- [20] *R. Gaspar ,Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).*
- [21] *J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).*
- [22] *L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).*
- [23] *J.P. predew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).*
- [24] *J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).*
- [25] *O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).*

- [26] *M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).*
- [27] *D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).*
- [28] *S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).*
- [29] *D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).*
- [30] *F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).*
- [31] *J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).*
- [32] *T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).*
- [33] *A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).*
- [34] *D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).*
- [35] *M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).*
- [36] *T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).*
- [37] *J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).*
- [38] *L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).*
- [39] *G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).*
- [40] *D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).*
- [41] *P.K. Lam, M.L. Cohen, G. Martinez, Phys. Rev. B 35, 9190 (1987).*
- [42] *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Crystal and Solid State Physics, vol. 22, Springer-Verlag, Berlin, (1987).*
- [43] *N. Benkhetou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, Phys. Stat. Solid (b) 241,101 (2004).*
- [44] *S. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62, 6944 (2000).*
- [45] *O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin(1982).*
- [46] *F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).*
- [47] *M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Phys. Lett. A 272, 113 (2000).*
- [48] *M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).*
- [49] *Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).*
- [50] *M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).*
- [51] *M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).*
- [52] *J.M. Row, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, Phys. Rev.B 10,671 (1974).*

- 
- [53] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, *Phys. Rev. B* 50,10780 (1994).
- [54] Y. Duan, M. Jungen, *Eur. Phys. J. B* 2, 183 (1998).
- [55] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Landolt-Borstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, (1987).*
- [56] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9, 600 (1974).
- [57] K. O. Magnusson, U. O. Karlsson, D. Straub, S. A. Flodström, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 36, 6566 (1987).
- [58] Y. Al-Douri, *Physica. B* 301,295 (2001).
- [59] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K.H. Hellwege and I. Madelung, Landolt-Borstein New Series, Group III, Vols. 17a and 22a (Springer, New York, 1982).*
- [60] A.E. Merad, *Mater. Chem. Phys* 92,333 (2005).
- [61] M. Cardona, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 35, 6182 (1987).
- [62] X.Chen, X. Hua, J. Hu, J. M. Langlois, W.A. Goddard, *Phys. Rev. B* 53,1377 (1996).
- [63] B. Gil, D.J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* 6, 428 (1991).
- [64] A. Zaoui, B.Bouhafs, M.Ferhet, H.Aourag, *Phys. Stat. Solid. (b)* 189.(1995).
- [65] C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York,( 1973).*
- [66] J.A. Van Vechten, *Phys. Rev.* 187, 1007 (1969).
- [67] T.S. Moss, *Handbook on Semiconductors, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam,(1980).*
- [68] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, *Phys. Rev. B* 23, 16974 (1993).
- [69] S. Hufner, R. Cloessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov and P. Steiner. *J. Electron spectrosc. Rabet. Phenom* 100, 191(1999).
- [70] F. Wooten, *Optical Properties of Solids (Academic Press, New York and London, (1972).*
- [71] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128, 2093 (1962).